

# Use of linear alpha-olefin(s) with high flash point as components of compsns. for treating boreholes - esp. oil and gas bores, also geological bores, water bores, geothermal bores, and in mining

**Patent Number : DE4420455**

International patents classification : C09K-000/00 C09K-007/00 C09K-007/02 C09K-007/06

**• Abstract :**

DE4420455 A At least mainly linear alpha-olefinically unsatd. hydrocarbons (I) with flash point at least 80 deg. C, are used as components of oil- or water-based, flowable agents for treating boreholes, esp. boring rinses.

USE - Applications include spotting fluids, spacers, packer fluids, aids for workover and stimulation and fracturing, partic. in prodn. of oil and natural gas, and esp. in marine conditions. Use is also in geothermal boreholes, water boreholes, in geological boring, in river crossing, and in mining.

ADVANTAGE - The boring compsns. are aerobically and anaerobically degradable. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : DE4420455 A1 19951214 DW1996-04 C09K-007/00 11p \* AP: 1994DE-4420455 19940613

WO9534610 A1 19951221 DW1996-05 C09K-007/06 Ger 42p AP: 1995WO-EP02143 19950606 DSNW: AU CA MX NO US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

AU9527376 A 19960105 DW1996-14 C09K-007/06 FD: Based on WO9534610 AP: 1995AU-0027376 19950606

ZA9504846 A 19960228 DW1996-14 C09K-000/00 33p AP: 1995ZA-0004846 19950612

NO9604473 A 19961021 DW1997-03 C09K-007/06 AP: 1995WO-EP02143 19950606; 1996NO-0004473 19961021

**EP-765368** A1 19970402 DW1997-18 C09K-007/06 Ger FD: Based on

WO9534610 AP: 1995EP-0922506 19950606; 1995WO-EP02143 19950606 DSR: AT BE DE DK ES FR GB GR IE IT NL PT

MX9606341 A1 19970301 DW1998-20 C09K-007/06 AP: 1996MX-0006341 19961211

AU-691931 B 19980528 DW1998-33 C09K-007/06 FD: Previous Publ. AU9527376; Based on WO9534610 AP: 1995AU-0027376 19950606

**US5869434** A 19990209 DW1999-13 C09K-007/00 FD: Based on WO9534610

AP: 1995WO-EP02143 19950606; 1996US-0750829 19961213

EP-765368 B1 19990407 DW1999-18 C09K-007/06 Ger FD: Based on WO9534610 AP:

1995EP-0922506 19950606; 1995WO-EP02143 19950606 DSR: AT BE DE DK ES FR GB GR IE IT NL PT

DE59505598 G 19990512 DW1999-25 C09K-007/06 FD: Based on EP-765368; Based on WO9534610 AP: 1995DE-5005598 19950606; 1995EP-0922506 19950606; 1995WO-EP02143 19950606

ES2129829 T3 19990616 DW1999-30 C09K-007/06 FD: Based on EP-765368 AP: 1995EP-0922506 19950606

MX-219803 B 20040407 DW2004-77 C09K-007/02 FD: Based on WO9534610 AP:

1995WO-EP02143 19950606; 1996MX-0006341 19961211

Priority n° : 1994DE-4420455 19940613

Covered countries : 22

Publications count : 13

Cited patents : EP-386636; EP-386638; EP-391251; EP-391252; EP-627481; WO9506695; WO9521226

**• Accession codes :**

Accession N° : 1996-

031227 [04]

Sec. Acc. n° CPI : C1996-

010750

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: E10-J02C4 H01-C10

Derwent Classes : E17 H01

Compound Numbers : R90123-U 9604-A1401-U

**• Update codes :**

Basic update code : 1996-04

Equiv. update code : 1996-05; 1996-14; 1998-20; 1998-33; 1999-13; 1999-18; 1999-25; 1999-30; 2004-77

**Others :**

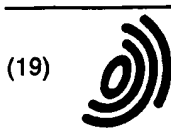
API Access. Nbr

API 9660051

UE4

2004-12

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 765 368 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**07.04.1999 Patentblatt 1999/14**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C09K 7/06, C09K 7/02**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP95/02143**

(21) Anmeldenummer: **95922506.1**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 95/34610 (21.12.1995 Gazette 1995/54)**

(22) Anmeldetag: **06.06.1995**

(54) **LINEARE ALPHA-OLEFINE ENTHALTENDE FLIESSFÄHIGE  
BOHRLOCHBEHANDLUNGSMITTEL, INSBESONDERE ENTSPRECHENDE BOHRSPÜLUNGEN**

LINEAR ALPHA-OLEFIN-CONTAINING FLUID BORE-HOLE TREATMENT AGENTS, IN  
PARTICULAR CORRESPONDING BORE-HOLE FLUSHING AGENTS

PRODUITS FLUIDES DE TRAITEMENT DE PUITS, NOTAMMENT DES PRODUITS DE LAVAGE  
DE PUITS, CONTENANT DES ALPHA-OLEFINES LINEAIRES

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE DE DK ES FR GB GR IE IT NL PT**

(30) Priorität: **13.06.1994 DE 4420455**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**02.04.1997 Patentblatt 1997/14**

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft  
auf Aktien**  
**40191 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **MÜLLER, Heinz**  
**D-40789 Monheim (DE)**

- **HEROLD, Claus-Peter**  
**D-40822 Mettmann (DE)**
- **FIES, Matthias**  
**D-47800 Krefeld (DE)**
- **VON TAPAVICZA, Stefan**  
**D-40699 Mettmann (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

<b>EP-A- 0 386 636</b>	<b>EP-A- 0 386 638</b>
<b>EP-A- 0 391 251</b>	<b>EP-A- 0 391 252</b>
<b>EP-A- 0 627 481</b>	<b>WO-A-95/06695</b>
<b>WO-A-95/21226</b>	

**EP 0 765 368 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung beschreibt neue, unter Normalbedingungen fließfähige Bohrlochbehandlungsmittel, die unter Mitverwendung einer Ölphase zusammengesetzt sind. Als charakteristisches Beispiel für Behandlungsmittel dieser Art wird im nachfolgenden die Erfindung anhand von Bohrspülflüssigkeiten und darauf aufgebauten Bohrspülschläm-

men beschrieben, die sowohl bei landgestützten als auch bei seegestützten Bohrungen Verwendung finden können. Das Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Abwandlung von Hilfsflüssigkeiten der hier betroffenen Art ist jedoch nicht darauf beschränkt. In Betracht kommen die zahlreichen weiteren Hilfsflüssigkeiten des hier angesprochenen Sachgebiets. Als Beispiele seien benannt Spotting Fluids, Spacer, Packer Fluids, Hilfsflüssigkeiten für Workover und Stimulierung und für das Fracturing.

**[0002]** Betroffen sind durch die Erfindung dabei sowohl Hilfsflüssigkeiten der genannten Art, die ölbasiert sind, d.h. mit einer geschlossenen Ölphase arbeiten, als auch Hilfsmittel, in denen die Ölphase in einer insbesondere wäßrigen geschlossenen Phase emulgiert ist. Bohrspülflüssigkeiten bzw. darauf aufgebaute Bohrspülschlämme sind hier charakteristische Beispiele der unterschiedlichen Möglichkeiten.

**[0003]** Bekannt sind einerseits wasserbasierte Bohrspülungen mit einem Gehalt an etwa 1 bis 50% emulgierter Ölphase - neben den anderen üblichen Hilfsstoffen einer solchen Bohrspülung - die auch als O/W-Emulsionsspülungen bezeichnet werden. Auf der anderen Seite sind in breitem Umfang ölbasierte Spülungssysteme im praktischen Einsatz, bei denen das Öl die fließfähige Phase oder doch wenigstens einen substantiellen Anteil der fließfähigen Phase als geschlossene Ölphase bildet. Besondere Bedeutung haben hier die sogenannten Invert-Bohrspülschlämme, die auf der Basis W/O-Emulsionen eine disperse wäßrige Phase in der geschlossenen Ölphase enthalten. Der Gehalt an disperster wäßriger Phase liegt üblicherweise im Bereich von wenigstens etwa 5 bis 10 Gew.-% bis zu etwa 50 bis 60 Gew.-%. Neben diesen W/O-Invert-Bohrspülschlämmen sind aber auch die sogenannten true-oil-Muds bekannt, deren Flüssigphase nahezu ausschließlich aus einer geschlossenen Ölphase gebildet ist, die allenfalls geringe Mengen - üblicherweise nicht mehr als etwa 5 bis 10 Gew.-% - an wäßriger Phase dispergiert enthalten.

**[0004]** Die Erfindung betrifft in gleicher Weise die hier dargestellten Gebiete der ölbasierten Spülungssysteme wie die wasserbasierten Spülungssysteme auf Emulsionsbasis.

**[0005]** Der Einsatz der neuen fließfähigen Bohrlochbehandlungsmittel hat besondere Bedeutung für die Erschließung von Erdöl und Erdgas, insbesondere im marinen Bereich, ist aber nicht darauf eingeschränkt. Die neuen Systeme können allgemein Verwendung auch bei landgestützten Bohrungen finden, beispielsweise beim Geothermiebohren, beim Wasserbohren, bei der Durchführung geowissenschaftlicher Bohrungen, beim sogenannten river-crossing und bei Bohrungen im Bergbaubereich. Unbeschadet dieser breiten Anwendbarkeit der erfindungsgemäßen Prinzipien wird nachfolgend die technische Lehre anhand der Bohrspülschlämme geschildert.

Zum Stand der Technik

**[0006]** Flüssige Spülssysteme zur Niederbringung von Gesteinsbohrungen unter Aufbringen des abgelösten Bohrkleins sind bekanntlich beschränkt eingedickte fließfähige Systeme, die einer der nachfolgenden Klassen zugeordnet werden können:

rein wäßrige Bohrspülflüssigkeiten,

Bohrspülssysteme auf Ölbasis (true-oil-Muds und die sogenannten W/O-Invert-Emulsionsschlämme) sowie die

wasserbasierten O/W-Emulsionen, die in der geschlossenen wäßrigen Phase eine heterogene fein-disperse Ölphase enthalten.

**[0007]** Bohrspülungen auf geschlossener Ölbasis und hier insbesondere die W/O-Invert-Emulsionen sind im allgemeinen als Dreiphasensystem aufgebaut:

Öl, Wasser und feinteilige Feststoffe. Die wäßrige Phase ist dabei heterogen fein-dispers in der geschlossenen Ölphase verteilt. Es ist eine Mehrzahl von Zusatzstoffen vorgesehen, insbesondere Emulgatoren, Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, Alkalireserven, Viskositätsregler und dergleichen. Zu Einzelheiten wird beispielsweise verwiesen auf die Veröffentlichung P.A. Boyd et al. "New Base Oil Used in Low-Toxicity Oil Muds" Journal of Petroleum Technology, 1985, 137 bis 142 sowie R.B. Bennett "New Drilling Fluid Technology - Mineral Oil Mud" Journal of Petroleum Technology, 1984, 975 bis 981 sowie die darin zitierte Literatur.

**[0008]** Bohrspülflüssigkeiten auf Basis wasserbasierter O/W-Emulsionssysteme nehmen in ihren Gebrauchseigenschaften eine Zwischenstellung ein zwischen den rein wäßrigen Systemen und den ölbasierten Invertspülungen. Ausführliche Sachinformationen finden sich hier in der einschlägigen Fachliteratur, verwiesen sei beispielsweise auf das Fachbuch George R. Gray und H.C.H. Darley, "Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids", 4. Auflage,

1980/81, Gulf Publishing Company, Houston und die umfangreiche darin zitierte Sach- und Patentliteratur sowie das Handbuch "Applied Drilling Engineering", Adam T. Borgoyne, Jr. et al., First Printing Society of Petroleum Engineers, Richardson, Texas (USA).

[0009] Die Ölphasen von Bohrspülungen der hier geschilderten Art und vergleichsweise aufgebauten anderen Bohrlochbehandlungsmitteln wurden bis in die jüngste Zeit in der Praxis nahezu ausschließlich durch ausgewählte Mineralölfractionen gebildet. Damit ist eine nicht unbeträchtliche Belastung der Umwelt verbunden, wenn beispielsweise die Bohrschlämme unmittelbar oder über das erbohrte Gestein in die Umwelt gelangen. Mineralöle sind zwar aerob in Gegenwart geeigneter Bakterienstämme abbaubar, dieser Abbauprozess verläuft jedoch vergleichsweise langsam. Anaerob sind Mineralöle praktisch nicht abbaubar und damit als langfristige Verschmutzung anzusehen.

[0010] Diese Problematik ist seit Jahren der Fachwelt bekannt. So beschreiben die US-Patentschriften 4,374,737 und 4,481,121 ölbasierte Invert-Bohrspülflüssigkeiten, in denen sogenannte nonpolluting oils Verwendung finden sollen. Als nonpolluting oils werden nebeneinander und gleichwertig aromatenfreie Mineralölfractionen sowie Esteröle pflanzlichen und tierischen Ursprungs benannt. Bei diesen Esterölen handelt es sich um Triglyceride natürlicher Fettsäuren, die bekanntlich eine hohe Umweltverträglichkeit besitzen und gegenüber Kohlenwasserstofffractionen aus ökologischen Überlegungen deutliche Überlegenheit besitzen. Die praktische Verwirklichung dieser Vorschläge für das besonders wichtige Gebiet der ölbasierten W/O-Invert-Emulsionsspülungen ist unmöglich. Die im praktischen Gebrauch anfallenden primären und sekundären Hydrolyseprodukte dieser Triglyceridester führen zu unkontrollierbaren Veränderungen der Fließfähigkeit der W/O-Emulsionen. Insbesondere tritt in kürzester Frist eine vollständige Verdickung ein.

[0011] Die Anmelderin beschreibt in einer größeren Zahl älterer Anmeldungen Vorschläge zum Austausch der Mineralölfractionen gegen ökologisch verträgliche, vergleichsweise leicht abbaubare Ölphasen. Dabei werden vier unterschiedliche Typen von Austauschölen dargestellt, die auch in Mischung miteinander eingesetzt werden können. Es handelt sich hierbei um ausgewählte oleophile Carbonsäureester, um wenigstens weitgehend wasserunlösliche und unter Arbeitsbedingungen fließfähige Alkohole, um entsprechende Ether und um ausgewählte Kohlensäureester. Summarisch wird hier verwiesen auf die folgenden deutschen Patentanmeldungen, die in Form der DE-AI-Dokumente druckschriftlicher Stand der Technik geworden sind: 38 42 659; 38 42 703; 39 07 391; 39 07 392; 39 03 785; 39 03 784; 39 11 238; 39 11 299; 40 18 228 und 40 19 266. Beschrieben ist in den hier genannten Druckschriften insbesondere das Gebiet ölbasierter Bohrspülssysteme, insbesondere vom W/O-Invert-Typ. Wasserbasierte Emulsionsspülungen unter Verwendung von Ölphasen erhöhter Abbaubarkeit werden beschrieben in den nachfolgenden deutschen Schutzrechtsanmeldungen, wobei auch hier die Veröffentlichungsnummern der DE-AI-Dokumente angegeben sind: 39 15 876; 39 15 875; 39 16 550 und den bereits genannten 40 18 228 und 40 19 266.

[0012] Auch von anderer Seite sind Vorschläge gemacht worden, Mineralöle in Bohrlochbehandlungsmitteln der hier beschriebenen Art durch andere Ölphasen zu ersetzen, verwiesen sei im Zusammenhang mit der Erfindungsbeschreibung hier lediglich auf die US 5,189,012. Vorgeschlagen wird hier der Einsatz von synthetischen Kohlenwasserstoffverbindungen aus der Gruppe der verzweigten Oligomeren, die durch Oligomerisierung von Olefinen mit 2 bis 14 C-Atomen auf mittlere Molgewichte des Oligomeren im Bereich von 120 bis 1.000 hergestellt worden sind. Die Beispiele dieser Druckschrift beschreiben Untersuchungen zur Toxizität dieser verzweigten Kohlenwasserstoffoligomeren gegenüber ausgewählten Testorganismen (Mysidopsis Bahía). Untersuchungen zur Abbaubarkeit und insbesondere zur anaeroben Abbaubarkeit dieser verzweigten Kohlenwasserstoffverbindungen, die in der Fachwelt auch als "Poly-alpha-Olefine" bekannt sind, finden sich nicht. Untersuchungen der Anmelderin zu diesem Problembereich haben gezeigt, daß die anaerobe Abbaubarkeit dieser Polyalpha-Olefine nicht oder praktisch nicht gegeben ist.

[0013] Demgegenüber zeichnen sich Ölphasen auf Basis der in den zuvor genannten Druckschriften beschriebenen Esteröle und entsprechender oleophiler Alkohole durch eine überraschend gute Abbaubarkeit sowohl unter aeroben als auch insbesondere unter anaeroben Bedingungen aus. Von dieser Tatsache ausgehend haben in der heutigen Praxis ausgewählte Monocarbonsäureester weltweiten Einsatz als Austauschöle, insbesondere für Bohrschlämme, auf dem Gebiet der seegestützten Bohrungen Verwendung gefunden. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kommen dabei besondere Bedeutung den Estern gesättigter Monocarbonsäuren mit 12 bis 16 C-Atomen und monofunktionellen Alkoholen zu, wie sie in der DE-A1 38 41 703 beschrieben sind.

#### Die Aufgabe der Erfindung und ihre technische Lösung

[0014] Die Erfindung will den Bereich technischer Möglichkeiten erweitern, der mit dem heutigen Wissensstand für alternative Ölphasen auf dem hier betroffenen Einsatzgebiet gegeben ist. Insbesondere geht die Erfindung dabei von der Aufgabe aus, die thermische Belastbarkeit solcher flüssigen und insbesondere Wasser enthaltenden Bohrlochbehandlungsmittel zu vergrößern, ohne damit die Abbaubarkeit - und dabei sowohl die aerobe als auch gerade die anaerobe Abbaubarkeit - zu gefährden. Hier liegen die folgenden Erkenntnisse zugrunde:

[0015] Die heute im großtechnischen Einsatz befindlichen alternativen Ölphasen auf Basis Carbonsäureester verbinden im Bereich üblicher Einsatzbedingungen optimierte Ergebnisse sowohl auf der Seite der technischen Funkti-

onsfähigkeit wie der ökologischen Verträglichkeit, dargestellt an der anaeroben Abbaubarkeit. Trotz der im Prinzip bestehenden Hydrolysegefährdung sind auch Wasser enthaltende Systeme dieser Art - insbesondere die W/O-Invertsysteme - bis zu verhältnismäßig hohen Temperaturen im Bereich der Bohrlochsohle erstaunlich stabil. Werden jedoch extreme Temperaturwerte beispielsweise im Bereich von 200°C und darüber erreicht, kann eine verstärkte Esterhydrolyse auftreten und das Verfahren belasten.

**[0016]** Oleophile Alkohole sind nicht hydrolysegefährdet und verbinden diesen Vorteil mit guter aerober und anaerober Abbaubarkeit. Vermutlich aufgrund der Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zeigen aber alkoholbasierte W/O-Spülungen Fließeigenschaften, die im praktischen Betrieb gegebenenfalls besondere Aufmerksamkeit erfordern, so daß sich bis heute der praktische Einsatz solcher hydrolyseresistenter Ölphasen auf Basis der oleophilen Alkohole nicht durchgesetzt hat.

**[0017]** Die erfindungsgemäße Lehre geht von der Aufgabe aus, ausgewählte Kohlenwasserstoffverbindungen im hier angesprochenen Arbeitsgebiet als Ölphase oder insbesondere als Mischungskomponente der Ölphase einzusetzen. Die ausgewählten Kohlenwasserstoffverbindungen sollen dabei aufgrund ihrer Struktur möglichst weitgehend der angestrebten Kombination von technischen Gebrauchseigenschaften und ökologischer Verträglichkeit, insbesondere im Sinne auch einer anaeroben Abbaubarkeit gerecht werden. Die erfindungsgemäße Lehre geht dabei von der grundsätzlichen Konzeption aus, bewußt gewisse Mängel in der technischen Gebrauchsfähigkeit in Kauf nehmen zu können. Durch Abmischung der reinen Kohlenwasserstoffverbindungen mit alternativen Ölphasen der zuvor genannten Art und insbesondere mit Ölen auf Esterbasis und/oder auf Basis oleophiler Alkohole können gewisse Schwächen aufgefangen und ausgeglichen werden. Der erfindungsgemäßen Lehre liegt dabei insbesondere die Erkenntnis zugrunde, daß gerade solche Stoffabmischungen geeignet sind, zu einer Summierung optimierter technischer Gebrauchseigenschaften zu kommen, ohne dabei den Vorteil der ökologischen Verträglichkeit im Sinne aerober und/oder anaerober Abbaubarkeit aufgeben zu müssen.

**[0018]** Die im nachfolgenden geschilderte Lehre der Erfindung geht von der Tatsache aus, daß wenigstens überwiegend lineare und alpha-ständig olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen - im nachfolgenden auch als "lineare alpha-Olefine-LAO" bezeichnet - auch anaerob unter Einsatz von in der Praxis am Meeresboden auftretenden Mikroorganismenstämmen abgebaut werden können. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang auf die Veröffentlichung B. Schink "Degradation of unsaturated hydrocarbons by methanogenic enrichment cultures" in FEMS Microbiology Ecology 31 (1985), 69 bis 77, Published by Elsevier. Gezeigt wird hier, daß alpha-Olefine einer für den erfindungsgemäßen Einsatzzweck interessanten Kettenlänge - beispielsweise alpha-Hexadecen - unter Einsatz anoxischer Meeresedimente als Impfmedium auch unter anaeroben Bedingungen abgebaut werden können.

**[0019]** Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform die Verwendung von im Temperaturbereich von 0 bis 20 °C fließ- und pumpfähigen Lösungen von linearen alpha-Olefinen LAO mit Flammpunkten von wenigstens 80 °C in Abmischung mit sowohl aerob als auch anaerob abbaubaren, wasserunlöslichen Ölen, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserunlöslichen Öle aus den Klassen oleophiler Alkohole, Ether, Kohlen säureester und/oder Esterölen von Monocarbonsäuren aus einer der nachfolgenden Unterklassen

a) Ester aus C<sub>1-5</sub>-Monocarbonsäuren und 1- und/oder multifunktionellen Alkoholen, wobei Reste aus 1-wertigen Alkoholen wenigstens 6 C-Atome aufweisen und die mehrwertigen Alkohole 2 bis 6 C-Atome im Molekül besitzen,

b) Ester aus aliphatisch gesättigten Monocarbonsäuren synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs mit 6 bis 16 C-Atomen und 1- und/oder multifunktionellen Alkoholen der unter a) genannten Art,

c) Ester olefinisch 1- und/oder mehrfach ungesättigter Monocarbonsäuren mit bis 24 C-Atomen und monofunktionellen geradkettigen und/oder verzweigten Alkoholen

ausgewählt sind, als geschlossene oder disperse Ölphase von öl- bzw. wasserbasierten Bohrspülungen oder anderen Bohrlochbehandlungsmitteln, die im Falle der ölbasierten Behandlungsmittel auch als W/O-Emulsion mit einer dispersen wäßrigen Phase vorliegen können.

**[0020]** Im Falle der ölbasierten Behandlungsmittel sind besonders die zuvor geschilderten W/O-Invertemulsionen von praktischer Bedeutung, die in der geschlossenen Ölphase im Sinne der erfindungsgemäßen Definition eine disperse wäßrige Phase enthalten.

**[0021]** In einer besonders wichtigen Ausführungsform betrifft die Erfindung im Temperaturbereich von 5 bis 20°C fließ- und pumpfähige Bohrlochbehandlungsmittel, insbesondere Bohrspülungen, entweder auf Basis einer geschlossenen Ölphase, gewünschtenfalls in Abmischung mit einer beschränkten Menge einer dispersen wäßrigen Phase (W/O-Invert-Typ) oder auf Basis einer O/W-Emulsion mit disperser Ölphase in der geschlossenen wäßrigen Phase, wobei diese Mittel gewünschtenfalls gelöste und/oder dispergierte übliche Hilfsstoffe wie Viskositätsbildner, Emulgatoren, fluid-loss-Additive, Netzmittel, feinteilige Beschwerungsstoffe, Salze, Alkalireserven und/oder Biocide enthalten. Diese erfindungsgemäßen Bohrlochbehandlungsmittel kennzeichnen sich dadurch, daß sie in ihrer Ölphase wenig-

stens überwiegend lineare und alpha-ständig olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen (LAO) mit Flammpunkten von wenigstens 80°C und vorzugsweise von wenigstens 90°C enthalten.

#### Die Ausgestaltung der Erfindung in ihren Einzelheiten und bevorzugten Ausführungsformen

5

**[0022]** Wenigstens überwiegend geradkettige alpha-Olefine sind für die verschiedensten Einsatzzwecke bekannte Handelsprodukte, vgl. hierzu beispielsweise das Kapitel "LINEAR ALPHA-OLEFINS" des Chemical Economics Handbook-SRI International (1993). Sie können naturstoffbasiert sein, werden aber insbesondere in großem Umfange auch synthetisch gewonnen. Naturstoffbasierte LAO werden durch Dehydratisierung naturstoffbasierter Fettalkohole als lineare Produkte mit geradkettiger Kohlenstoffzahl gewonnen. Auch die auf synthetischem Wege gewonnenen LAO - hergestellt durch Oligomerisation von Ethylen - enthalten häufig geradkettige Kohlenstoffzahlen in der Kette, es sind heute aber auch Verfahren zur Herstellung von ungeradzahligem alpha-Olefinen bekannt. Im einzelnen kann auf die zitierte Veröffentlichung in Chemical Economics Handbook verwiesen werden.

10

**[0023]** Für den erfindungsgemäßen Einsatz kann geradzahligem LAO eine bevorzugte Bedeutung zukommen, wenn auch die erfindungsgemäße Lehre darauf nicht eingeschränkt ist. LAO im Sinne der erfindungsgemäßen Definition weisen - aufgrund ihrer Flüchtigkeit - in der Regel wenigstens 10, vorzugsweise wenigstens 12 bis 14 C-Atome im Molekül auf. Die Obergrenze der bei Raumtemperatur fließfähigen LAO liegt im Bereich von C<sub>18-20</sub>. Diese Obergrenze ist aber für die Verwertbarkeit dieser Stoffklasse im Rahmen der Erfindung nicht einschränkend. Verständlich ist das aus der erfindungsgemäß bevorzugten Variante, die LAO in Abmischung mit anderen, insbesondere ökologisch verträglichen Ölphasen einsetzt. Gerade in solchen Stoffabmischungen können vergleichsweise geringe LAO-Mengen wichtige Effekte für die Stoffeigenschaften der Ölmischphase haben. Die Obergrenze geeigneter LAO-Verbindungen für den Einsatz im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre liegt also deutlich über dem zuvor genannten Grenzwert von C<sub>18-20</sub> und kann beispielsweise C<sub>30</sub> erreichen. Für das Gebiet ölbasierter Bohrlochbehandlungsmittel und insbesondere für das Gebiet der W/O-Invert-Bohrerspülungen wird allerdings in der Regel dem Kettenlängenbereich von 12 bis 24 und insbesondere von 14 bis 20 C-Atomen besondere Bedeutung zukommen.

20

**[0024]** Wie bereits angegeben treten die Eigenschaften zur Eigenrheologie der LAO dann in den Hintergrund, wenn Abmischungen dieser Komponenten mit anderen Ölphasen aus dem Bereich der Bohrlochbehandlungsmittel zum Einsatz kommen. Hier gilt, daß Mischungsverhältnisse von vergleichsweise geringen oder wenigstens untergeordneten Mengen an LAO in Abmischung mit einer oder mehreren anderen Ölkomponenten in Betracht kommen. Ebenso kann es aber auch - in Anpassung an die jeweiligen Anforderungen der betroffenen Bohrung - sinnvoll sein, den wenigstens überwiegenden Anteil der fließfähigen Ölphase durch die LAO-Komponente(n) auszubilden. Grundsätzlich gilt, daß der LAO-Gehalt in der Ölphase im Bereich von wenigstens 2 bis 5 Gew.-% bis zu 95 bis 98 Gew.-% betragen kann, wobei in bevorzugten Ausführungsformen der LAO-Gehalt wenigstens 20 bis weniger als 50 Gew.-% und insbesondere wenigstens etwa 50 Gew.-% beträgt. Bevorzugte obere Grenzwerte für die LAO-Anteile in der Ölphase liegen bei 90 bis 95 Gew.-% und insbesondere bei 70 bis 75 Gew.-%. Alle diese Zahlenwerte gelten für die geschilderte Ausführungsform, in der die LAO in Abmischung mit anderen Ölphasen zum Einsatz kommen. Zu deren Identifizierung wird auf die eingangs genannten Druckschriften der Anmelderin zum Einsatz von Estern, Ethern und Alkoholen als Ölphasen in Bohrlochbehandlungsmitteln verwiesen. Die Offenbarung dieser auf die Anmelderin zurückgehenden Druckschriften wird hiermit ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht.

35

**[0025]** Erfindungsgemäß werden bevorzugt LAO-enthaltende Ölphasen eingesetzt, die in ihren rheologischen Eigenschaften auf die jeweilige Anwendungsform zugeschnitten sind. So werden beim Einsatz als geschlossene Ölphase entsprechende Öle bzw. Ölgemische eingesetzt, deren Erstarrungswerte (Fließ- und Stockpunkt) vorzugsweise unterhalb 0°C und insbesondere unterhalb -5°C liegen und die dabei weiterhin im Temperaturbereich von 0 bis 5°C bevorzugt eine Brookfield(RVT)-Viskosität nicht über 55 mPas und vorzugsweise nicht über 45 mPas besitzen. Im Falle der O/W-Emulsionsspülungen bzw. -Behandlungsmittel kann die Ölphase - die hier ja jetzt als disperse Phase vorliegt - in ihren rheologischen Eigenschaften sehr viel breiter definiert werden. Geeignet sind hier insbesondere Öle einer Brookfield(RVT)-Viskosität bis etwa 3 Mio mPas und vorzugsweise bis etwa 1 Mio mPas.

45

**[0026]** Beim Einsatz von Abmischungen der LAO mit weiteren löslichen Ölphasen werden bevorzugt solche Mischungskomponenten ausgewählt, daß die Flammpunkte auch der Ölmischphasen bei wenigstens 80°C, vorzugsweise bei wenigstens etwa 90°C und insbesondere oberhalb 100°C liegen. Aus Sicherheitsgründen sind höhere Flammpunkte der Ölmischphasen bevorzugt, so können in der Regel Werte oberhalb 135°C eingestellt werden.

50

**[0027]** Die chemische Natur und bevorzugte Auswahllemente zum jeweils gewählten Typ der zusammen mit den LAO einzusetzenden anderen Ölphasen geht aus den eingangs zitierten Druckschriften der Anmelderin zum jeweiligen Öltyp hervor. In Betracht kommen hier wie angegeben insbesondere die Klassen der Monocarbonsäureester, der Polycarbonsäureester, der Kohlensäureester, der oleophilen Alkohole und der entsprechenden Ether. Die zuerst aufgezählten Klassen der Esterverbindungen können im praktischen Einsatz durch partielle Hydrolyse insbesondere flüchtige Alkoholkomponenten ausbilden. Dementsprechend ist der Einsatz solcher Mischungskomponenten bevorzugt, die auch bei partieller Verseifung im praktischen Einsatz keine toxikologischen, insbesondere keine inhalationstoxiko-

55

logischen Gefährdungen auslösen. Für die angesprochenen Klassen von Esterverbindungen bedeutet das insbesondere, daß monofunktionelle Alkohole dieser Ester natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs vorzugsweise wenigstens 6 C-Atome und insbesondere wenigstens 8 C-Atome enthalten sollten.

[0026] Carbonsäureester polyfunktioneller Alkohole sind bekanntlich bezüglich inhalationstoxikologischer Gefährdungen unbedenklich. Insbesondere gilt das für entsprechende Ester natürlichen Ursprungs, wie sie als Fette und/oder Öle pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs in zahlreichen Ausgestaltungen zur Verfügung stehen und sich - unter Berücksichtigung der weiterführenden im Zusammenhang mit der Erfindungsoffenbarung definierten Parameter - auch für den erfindungsgemäßen Einsatzzweck eignen.

[0029] Zur Vervollständigung der Erfindungsoffenbarung wird nachfolgend noch einmal eine kurze Zusammenfassung geeigneter Mischungskomponenten gegeben.

[0030] Bevorzugte Esteröle von Monocarbonsäuren zählen zu wenigstens einer der nachfolgenden Unterklassen:

a) Ester von C<sub>1-5</sub>-Monocarbonsäuren und 1- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen, wobei Reste aus 1-wertigen Alkoholen wenigstens 6, bevorzugt wenigstens 8 C-Atome aufweisen und die mehrwertigen Alkohole bevorzugt 2 bis 6 C-Atome im Molekül besitzen,

b) Ester aus Monocarbonsäuren synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs, mit 6 bis 16 C-Atomen, insbesondere Ester entsprechender aliphatisch gesättigter Monocarbonsäuren, und 1- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen der unter a) genannten Art, wobei entsprechende Ester von Monocarbonsäuren mit 12 bis 16 C-Atomen auch frei von Resten mehrwertiger Alkohole sein können,

c) Ester olefinisch 1- und/oder mehrfach ungesättigter Monocarbonsäuren mit wenigstens 16, insbesondere 16 bis 24 C-Atomen und insbesondere monofunktionellen geradkettigen und/oder verzweigten Alkoholen. Insbesondere in Betracht kommen hier aber auch entsprechende Ester mehrfunktioneller Alkohole der unter a) genannten Art, wobei entsprechenden Estern des Glycerins besondere Bedeutung zukommen kann. Charakteristische Beispiele hierfür sind Glyceridöle pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs, die in Abmischung mit der LAO-Komponente selbst in der Ausführungsform der eine disperse wäßrige Phase enthaltenden W/O-Invertspülungen in technologisch brauchbarer Form zum Einsatz gebracht werden können. Naturstoffe der hier betroffenen Art sind insbesondere auf dem Gebiet tierischer Öle allerdings bekanntlich nicht auf das Glycerin als esterbildende Alkoholkomponente eingeschränkt. Entsprechend liegt auch hier keine Einschränkung der erfindungsgemäßen Lehre vor.

[0031] Zur Definition geeigneter Polycarbonsäureester wird noch einmal auf die bereits genannte DE-A1 40 19 266 verwiesen. Besonders wichtige Mischungskomponenten im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre können für die Abmischung mit den LAO Kohlensäurediester sein, wie sie in der DE-A1 40 18 228 beschrieben sind. Ester der Kohlensäure zeichnen sich unter Arbeitsbedingungen schon von vornherein durch eine erhöhte Hydrolysebeständigkeit aus. Durch Abmischung mit LAO können auch hochtemperaturstabile Bohrlochbehandlungsmittel zugänglich werden, die im Temperaturbereich bis 300°C oder auch noch darüber verwendbar sind und gleichwohl die geforderte ökologische Verträglichkeit sicherstellen.

[0032] Wie bereits mehrfach angegeben, kann als Mischungskomponenten besondere Bedeutung oleophilen Alkoholen zukommen, wie sie in der DE-A1 39 11 238 bzw. der entsprechenden EP-A1 0 391 252 beschrieben sind. In Betracht kommen hier insbesondere wenigstens weitgehend wasserunlösliche und im Temperaturbereich von 0 bis 5°C fließ- und pumpfähige 1- und/oder mehrfunktionelle Alkohole natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs bzw. deren Abmischungen in ökologisch verträglichen wasserunlöslichen Ölen.

[0033] Im Rahmen der zuvor geschilderten Ausführungsform der Mitverwendung von Polycarbonsäureestern kann der folgenden Modifikation besondere Bedeutung zukommen: Die Mitverwendung von hochviskosen Komplexestern mit ausgeprägtem Schmierstoffcharakter auf Basis von polyfunktionellen Carbonsäuren und polyfunktionellen Alkoholen sowie gegebenenfalls einkondensierten monofunktionellen Alkoholen und/oder Monocarbonsäuren kann dazu ausgenutzt werden, auch durch vergleichsweise kleine Mengen dieser mitverwendeten Komponenten - beispielsweise Mengen im Bereich von 2 bis 15 Gew.-% bezogen auf Gesamtölphase - substantielle Verbesserungen der Schmierfähigkeit der Ölphase einzustellen. Insbesondere die reinen Kohlenwasserstofföle im Sinne der LAO-Verbindungen zeigen ja in aller Regel unbefriedigende Schmierwirkung und werden hier von Esterölen deutlich übertroffen. Im Rahmen des hier geschilderten Beispiels wird aber darüberhinaus verständlich, daß der Einsatz von Mehrkomponentengemischen mit mehr als nur 2 Bestandteilen als Ölphase unter Berücksichtigung der erfindungsgemäßen Arbeitsregeln zu wichtigen technischen Optimierungen führen kann, ohne die ökologische Verträglichkeit insbesondere im Sinne des aeroben und des anaeroben Abbaus aufzugeben.

[0034] Sind die erfindungsgemäß beschriebenen Arbeitsmittel als Invert-Bohrspülungen vom W/O-Typ ausgebildet, dann liegen bevorzugte Gehalte ihrer dispersen wäßrigen Phase im Bereich von 5 bis 60 Gew.-% und insbesondere



im Bereich von 10 bis 50 Gew.-% - bezogen jeweils auf die fließfähigen Anteile. 10 bis 45 Gew.-% disperser wäßriger Phase sind Werte für im breiten Bereich anwendbarer ölbasierter W/O-Invertspülungen.

**[0035]** Im Fall der wasserbasierten O/W-Emulsionsspülungen wird die Menge der dispersen Ölphase den jeweiligen technischen Anforderungen angepaßt. Im allgemeinen liegt der Ölgehalt im Bereich von 1 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 8 bis 50 Gew.-% - auch hier bezogen auf die flüssigen Komponenten der Spülung.

#### Additive in der ölbasierten bzw. wasserbasierten Spülung

**[0036]** Es gelten hier die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten für die Zusammensetzung der jeweiligen Behandlungsflüssigkeiten, für die im nachfolgenden anhand entsprechender Bohrspülschlämme beispielhafte Angaben gemacht werden.

**[0037]** Invert-Bohrspülschlämme enthalten üblicherweise zusammen mit der geschlossenen Ölphase die feindisperse wäßrige Phase in Mengen von 5 bis 45 Gew.-% und vorzugsweise in Mengen von 5 bis 25 Gew.-%.

**[0038]** Für die Rheologie bevorzugter Invert-Bohrspülungen im Sinne der Erfindung gelten die folgenden rheologischen Daten: Plastische Viskosität (PV) im Bereich von 10 bis 60 mPas, bevorzugt von 15 bis 40 mPas, Fließgrenze (YP) im Bereich von 2 bis 19 Pa (5 bis 40 lb/100 ft<sup>2</sup>) bevorzugt von 5 bis 12 Pa (10 bis 25 lb/100 ft<sup>2</sup>) - jeweils bestimmt bei 50°C. Für die Bestimmung dieser Parameter, für die dabei eingesetzten Meßmethoden sowie für die im übrigen übliche Zusammensetzung der hier beschriebenen Invert-Bohrspülungen gelten im einzelnen die Angaben des Standes der Technik, die eingangs zitiert wurden und ausführlich beispielsweise beschrieben sind in dem Handbuch "Manual Of Drilling Fluids Technology" der Firma NL-Baroid, London, GB, dort insbesondere unter Kapitel "Mud Testing - Tools and Techniques" sowie "Oil Mud Technology", das der interessierten Fachwelt frei zugänglich ist.

**[0039]** In Emulsionsspülungen liegt die disperse Ölphase üblicherweise in Mengen von wenigstens 1 bis 2 Gew.-%, häufig in Mengen von wenigstens etwa 5 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von wenigstens 7 bis 8 Gew.-% im Rahmen einer O/W-Emulsion vor. Der Ölanteil sollte hier vorzugsweise nicht mehr als etwa 50 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als etwa 40 Gew.-% ausmachen - Gew.-% jeweils bezogen auf die Summe der unbeschwerten Flüssiganteile Öl/Wasser.

**[0040]** Neben dem Wassergehalt kommen für alle vergleichbare Spülungstypen vorgesehene Additive in Betracht, deren Zusatz in üblicher Weise mit einem ganz bestimmt angestrebten Eigenschaftsbild der Bohrspülung verbunden ist. Die Additive können wasserlöslich, öllöslich und/oder wasser- bzw. öldispersierbar sein.

**[0041]** Klassische Additive können sein: Emulgatoren, fluid-loss-Additive, Strukturviskosität aufbauende lösliche und/oder unlösliche Stoffe, Alkalireserven, Mittel zur Inhibierung des unerwünschten Wasseraustausches zwischen erbohrten Formationen - z.B. wasserquellbare Tone und/oder Salzschieben - und der z.B. wasserbasierten Spülflüssigkeit, Netzmittel zum besseren Aufziehen der emulgierten Ölphase auf Feststoffoberflächen, z.B. zur Verbesserung der Schmierwirkung, aber auch zur Verbesserung des oleophilen Verschlusses freigelegter Gesteinsformationen, bzw. Gesteinsflächen, Biocide, beispielsweise zur Hemmung des bakteriellen Befalls von O/W-Emulsionen und dergleichen. Im einzelnen ist hier auf den einschlägigen Stand der Technik zu verweisen, wie er beispielsweise in der eingangs zitierten Fachliteratur ausführlich beschrieben wird, siehe hierzu insbesondere Gray and Darley, a.a.O., Kapitel 11, "Drilling Fluid Components". Nur auszugsweise sei dementsprechend zitiert:

**[0042]** Feindisperse Zusatzstoffe zur Erhöhung der Spüldensichte: Weit verbreitet ist das Bariumsulfat (Baryt), aber auch Calciumcarbonat (Calcit) oder das Mischcarbonat von Calcium und Magnesium (Dolomit) finden Verwendung.

**[0043]** Mittel zum Aufbau der Strukturviskosität, die gleichzeitig auch als fluid-loss-Additive wirken: In erster Linie ist hier Bentonit bzw. hydrophobierter Bentonit zu nennen. Für Salzwasserspülungen kommt anderen vergleichbaren Tönen, insbesondere Attapulgit und Sepiolith in der Praxis beträchtliche Bedeutung zu.

**[0044]** Auch der Mitverwendung organischer Polymerverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs kann beträchtliche Bedeutung in diesem Zusammenhang zukommen. Zu nennen sind hier insbesondere Stärke oder chemisch modifizierte Stärken, Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose, Guar gum, Xanthan gum oder auch rein synthetische wasserlösliche und/oder wasserdispersierbare Polymerverbindungen, insbesondere von der Art der hochmolekularen Polyacrylamidverbindungen mit oder ohne anionische bzw. kationische Modifikation. Als besonders geeignete Viskositätsbildner auf Basis organischer synthetischer Polymerverbindungen haben sich für Ölphasen auf LAO-Basis auch Polyalkylmethacrylate, beispielsweise die unter der geschützten Handelsbezeichnung "VISCOPLEX" vertriebenen Handelsprodukte der Firma Röhm GmbH erwiesen.

**[0045]** Verdünner zur Viskositätsregulierung: Die sogenannten Verdünner können organischer oder anorganischer Natur sein. Beispiele für organische Verdünner sind Tannine und/oder Quebracho-Extrakt. Weitere Beispiele hierfür sind Lignit und Lignitderivate, insbesondere Lignosulfonate. Wie zuvor allerdings angegeben wird in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung auf die Mitverwendung toxischer Komponenten gerade hier verzichtet, wobei hier in erster Linie die entsprechenden Salze mit toxischen Schwermetallen wie Chrom und/oder Kupfer zu nennen sind. Ein Beispiel für anorganische Verdünner sind Polyphosphatverbindungen.

**[0046]** Emulgatoren: Hier kommt es entscheidend auf den Spülungstyp an. Für die Praxis brauchbare Emulgatoren

zur Ausbildung von W/O-Emulsionen sind insbesondere ausgewählte oleophile Fettsäuresalze, beispielsweise solche auf Basis von Amidoaminverbindungen. Beispiele hierfür werden in der bereits zitierten US-PS 4,374,737 und der dort zitierten Literatur beschrieben.

[0047] Zur Herstellung von O/W-Emulsionen werden in an sich bekannter Weise andere Emulgatoren benötigt. Es hat sich allerdings gezeigt, daß eine stabile Dispergierung im Sinne einer O/W-Dispersion sehr viel leichter möglich sein kann, als die entsprechende Dispergierung von reinen Mineralölen, wie sie nach dem Stand der Technik eingesetzt werden. Hier liegt eine erste Erleichterung. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß bei der Mitverwendung von Esterölen durch eine Partialverseifung unter Mitwirkung geeigneter Alkalireserven beim Einsatz längerkettiger Carbonsäureester wirkungsvolle O/W-Emulgatoren nachgebildet werden und damit zur Stabilisierung des Systems beitragen.

[0048] Der unerwünschte Wasseraustausch mit beispielsweise Tonen kann durch inhibierende Zusatzstoffe reduziert werden: In Betracht kommen hier die aus dem Stand der Technik zu öl- und wasserbasierten Bohrspülungen bekannten Zusatzstoffe. Insbesondere handelt es sich dabei um Halogenide und/oder Carbonate der Alkali-und/oder Erdalkalimetalle, wobei entsprechenden Kaliumsalzen gegebenenfalls in Kombination mit Kalk, besondere Bedeutung zukommen kann.

[0049] Verwiesen sei beispielsweise auf die entsprechenden Veröffentlichungen in "Petroleum Engineer International", September 1987, 32 bis 40 und "World Oil", November 1983, 93 bis 97.

[0050] Alkalireserven: In Betracht kommen hier auf das Gesamtverhalten der Spülung abgestimmte anorganische und/oder organische Basen, insbesondere entsprechende basische Salze bzw. Hydroxide von Alkali-und/oder Erdalkalimetallen, sowie organische Basen. Art und Menge dieser basischen Komponenten sind dabei in bekannter Weise so gewählt und aufeinander abgestimmt, daß die Bohrlochbehandlungsmittel auf einen pH-Wert im Bereich von etwa neutral bis mäßig-basisch, insbesondere auf den Bereich von 7,5 bis 11 eingestellt sind.

[0051] Auf dem Gebiet der organischen Basen ist begrifflich zu unterscheiden zwischen wasserlöslichen organischen Basen - beispielsweise Verbindungen vom Typ des Diethanolamins - und praktisch wasserunlöslichen Basen ausgeprägt oleophilen Charakters wie sie in der eingangs zitierten Veröffentlichung der Anmelderin DE-A1 39 03 785 als Additiv in Invert-Bohrspülschlämmen auf Esterölbasis geschildert sind. Gerade die Mitverwendung auch solcher öllösllicher Basen im Rahmen der vorliegenden Erfindung fällt in die neue Lehre. Oleophile Basen dieser Art, die sich insbesondere durch wenigstens einen längeren Kohlenwasserstoffrest mit beispielsweise 8 bis 36 C-Atomen auszeichnen, sind dann allerdings nicht in der wäßrigen Phase sondern in der Ölphase gelöst. Hier kommt diesen basischen Komponenten mehrfache Bedeutung zu. Einerseits können sie unmittelbar als Alkalireserve wirken. Zum anderen verleihen sie dem dispergierten Öltröpfchen einen gewissen positiven Ladungszustand und führen damit zu erhöhter Interaktion mit negativen Flächenladungen, wie sie insbesondere bei hydrophilen und zum Ionenaustausch befähigten Tonen anzutreffen sind. Erfindungsgemäß kann damit Einfluß auf die hydrolytische Spaltung und den oleophilen Verschluß wasserreaktiver Gesteinsschichten genommen werden.

[0052] Die Menge der jeweils eingesetzten Hilfs- und Zusatzstoffe bewegt sich grundsätzlich im üblichen Rahmen und kann damit der zitierten einschlägigen Literatur entnommen werden.

#### Beispiele

[0053] In den nachfolgenden Beispielen 1-4 und dem dazugehörigen Vergleichsbeispiel werden unter Einhaltung einer vergleichsweise wasserreichen Standardrezeptur für ölbasierte Bohrspülsysteme vom W/O-Typ in an sich bekannter Weise entsprechende Abmischungen zusammengestellt, wobei in den Beispielen 1-4 die geschlossene Ölphase der erfindungsgemäßen Definition entspricht. Im Vergleichsbeispiel wird als geschlossene Ölphase das Handelsprodukt "PETROFREE (R)" verwendet. Diese heute im großtechnischen Einsatz befindliche Ölphase ist bekanntlich sowohl aerob als auch anaerob gut abbaubar und basiert zum überwiegenden Teil auf gesättigten C<sub>12-14</sub>-Monocarbonsäureestern.

[0054] Jeweils am ungealterten und am gealterten Material werden die Viskositätskennwerte wie folgt bestimmt:

[0055] Messung der Viskosität bei 50 °C in einem Fann-35-Viskosimeter (SR12) der Fa. Baroid Drilling Fluids, Inc.. Es werden in an sich bekannter Weise bestimmt die Plastische Viskosität (PV), die Fließgrenze (YE) sowie die Gelstärke (in Pa) nach 10 sec und 10 min.

[0056] Die Alterung der jeweiligen Bohrspülung wird durch Behandlung für den Zeitraum von 16 h bei 200 °C im sogenannten Roller-Oven vorgenommen.

[0057] Die untersuchten Bohrspülsysteme werden dabei in allen Beispielen gemäß der folgenden Grundrezeptur in an sich bekannter Weise zusammengestellt:

- 193 ml geschlossene Ölphase
- 8 g W/O-Emulgator (EZ-Mul der Fa. Baroid Drilling Fluids, Inc.)
- 3 g Viskosifier (Rilanit spezial der Fa. Henkel KGaA)
- 2 g Lime (Calciumhydroxid)

82 ml Wasser  
 30 g  $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$   
 2 g organophiler Bentonit (GELTONE der Fa. Baroid Drilling Fluids, Inc.)  
 211 g Baryt (Bariumsulfat)

#### Beispiele 1 bis 4

[0058] Als lineares alpha-Olefin (LAO) wird in den erfindungsgemäßen Beispielen 1-4 ein entsprechendes C-18 LAO (Handelsprodukt Shop C-18 der Fa. Shell) eingesetzt. Die Zusammensetzung der Ölphasen aus den Beispielen 1-4 und dem Vergleichsbeispiel geht dabei aus der nachfolgenden Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3	4	Vergleichsbeispiel
C-18 LAO ml	193	145	96,5	96,5	193
Guerbet C16-Alkohol ml		48			
Di-n-Octylether ml			96,5		
PETROFREE ml				96,5	

[0059] Die nachfolgende Tabelle 2 faßt die bei 50 °C bestimmten Spülungsdaten für diese Beispiele 1-4 und das Vergleichsbeispiel zusammen. Angegeben sind dabei die Zahlenwerte für die Plastische Viskosität (PV), die Fließgrenze (YP) und die Gelstärke nach 10 sec (10") und 10 min (10'). Die Angaben in [] geben die in lb/100 ft<sup>2</sup> gemessenen Original-Werte wieder.

Tabelle 2

Beispiele	1	2	3	4	Vergleichsbeispiel
PV (mPas)	28	62	29	44	47
YP (Pa)	12 [26]	67 [139]	13 [28]	23 [47]	44 [91]
10"/10' Gelstärke (Pa)	5/6 [11/13]	35/36 [73/74]	7/8 [14/17]	10/12 [20/25]	19/20 [39/41]

[0060] Die gleichen Spülungsdaten, jetzt jedoch nach Alterung für 16 h bei 200 °C im Roller-Oven, sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Beispiele	1	2	3	4	Vergleichsbeispiel
PV (mPas)	21	38	18	59	Nicht bestimmbar
YP (Pa)	3 [7]	11 [23]	3 [6]	26 [55]	Nicht bestimmbar
10"/10' Gelstärke (Pa)	3/3 [6/7]	1/4 [3/9]	2/3 [4/6]	11/12 [22/25]	27/36 [57/75]

[0061] Der Vergleich der Zahlenwerte aus den Tabellen 2 und 3 zeigt, daß insbesondere die Abmischungen des C-18 LAO mit anderen ökologisch verträglichen Ölphasen zu für das praktische Arbeiten interessanten Ergebnissen führen.

[0062] Die unter Hochtemperaturbedingungen gealterte Invert-Spülung auf Basis des reinen Esteröles PETROFREE ist unter den hier gewählten Arbeitsbedingungen der sehr wasserreichen Invert-Spülung doch so stark durch eine in situ auftretende Ester- hydrolyse geschädigt, daß die zahlenmäßigen Bestimmungen der Plastischen Viskosität und der Fließgrenze nicht mehr möglich sind (Vergleichsbeispiel). Die Abmischung dieser Esterölphase mit dem C-18 Olefin im Verhältnis 1:1 führt zu einer so weitgehenden Stabilisierung, daß auch nach der 16stündigen Alterung bei 200 °C rheologische Daten im noch akzeptablen Bereich meßbar sind.

[0063] Die Beimischung von vergleichsweise geringen Mengen des C 16-Guerbet Alkohols zum C-18 LAO führt zwar im Frischzustand zu einer beträchtlichen Verdickung der W/O-Invert-Spülung, immerhin sind die Werte gut bestimmbar. Die Alterung des entsprechenden Ansatzes (Beispiel 2) im Hochtemperaturbereich führt dann aber zu sehr guten rheologischen Werten, die sich im praktischen Einsatz - verglichen mit der Spülung auf Basis von reinem C-18 LAO - in mehrfacher Weise vorteilhaft auswirken können.

Beispiele 5 bis 8

**[0064]** Als geschlossene Ölphase wurden in der vorstehend beschriebenen Grundrezeptur Abmischungen von linearen alpha-Olefinen (LAO) mit 16 bzw. 14 C-Atomen, d. h. C-16 LAO und C-14 LAO (Handelsprodukt der Fa. Shell), mit Fettalkohol-Gemisch im Kettenlängenbereich C<sub>12/18</sub> sowie mit technischen Oleylalkohol, Jodzahl 80/85, eingesetzt. Die Zusammensetzung der Ölphase ist aus Tabelle 4 ersichtlich.

Tabelle 4

Beispiel	5	6	7	8
C-16 LAO ml	128,7	96,5	128,7	
C-14 LAO ml				128,7
C <sub>12/18</sub> -Fettalkohol ml	64,3	96,5		
Oleylalkohol 1 ml			64,3	64,3

**[0065]** Die nachfolgende Tabelle 5 zeigt die bei 50 °C bestimmten Spülungsdaten nach Alterung für 16 h bei 200 °C im Roller-Oven für diese Beispiele. Die Angaben in [] geben die in lb/100 ft<sup>2</sup> gemessenen Original-Werte wieder.

Tabelle 5

Beispiel	5	6	7	8
PV (mPas)	22	43	25	20
YP (Pa)	21[43]	35[73]	20[41]	16[34]
10*/10' Gelstärke (Pa)	8/7 [16/14]	15/15 [31/31]	7/8 [15/16]	6/6 [13/13]

Beispiele 9 und 10

**[0066]** C-14 LAO (Handelsprodukt der Firma Shell) wird in 2 Ansätzen mit unterschiedlichen Mengen an raffiniertem Rüböl vermischt. Im ersten Fall (Beispiel 9) enthält die Mischölphase das C-14 LAO in einer Menge von 66,6 Gew.-%, im zweiten Fall (Beispiel 10) beträgt die C-14 LAO-Menge 50 Gew.-% - Gew.-% in beiden Fällen bezogen auf die Mischung des C-14 LAO und des zugemischten Rüböles.

**[0067]** Unter Einsatz dieser beiden Ölphasen werden gemäß der eingangs der Beispiele angegebenen Standardrezeptur für ölasierte Bohrspülssysteme vom W/O-Typ entsprechende Abmischungen zusammengestellt. Wie in den vorherigen Beispielen werden jeweils am ungealterten und am gealterten Material die Viskositätswerte - Plastische Viskosität (PV), Fließgrenze (YP) sowie die Gelstärke nach 10 sec. und 10 min. - bestimmt. Auch hier erfolgte die Alterung der jeweiligen Bohrspülung durch Behandlung für den Zeitraum von 16 Stunden bei 200°C im Autoklaven gemäß den Angaben zu den vorherigen Beispielen.

**[0068]** Die an den nicht gealterten und den gealterten Spülungen bestimmten Daten sind in den nachfolgenden Tabellen 6 (frisch angesetzte Spülung) und Tabelle 7 (gealterte Spülung) zusammengefaßt.

Tabelle 6\*

(nicht gealtertes Material)		
Beispiele	9	10
PV (mPas)	54	93
YP (Pa)	60 [125]	47 [98]
10*/10* Gelstärke (Pa)	35/35 [73/73]	39/28 [81/59]

Tabelle 7\*

(gealtert 16h/200°C)		
Beispiele	9	10
PV (mPas)	40	49
YP (Pa)	13 [28]	14 [30]

Tabelle 7\* (fortgesetzt)

(gealtert 16h/200°C)		
Beispiele	9	10
10*/10* Gelstärke (Pa)	2/2 [4/4]	1/2 [3/4]
* In [ ] Original-Meßwerte in lb/100 ft <sup>2</sup>		

# Patentansprüche

1. Verwendung von im Temperaturbereich von 0 bis 20 °C fließ- und pumpfähigen Lösungen von linearen alpha-Olefinen LAO mit Flammpunkten von wenigstens 80 °C in Abmischung mit sowohl aerob als auch anaerob abbaubaren, wasserunlöslichen Ölen, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserunlöslichen Öle aus den Klassen oleophiler Alkohole, Ether, Kohlensäureester und/oder Esterölen von Monocarbonsäuren aus einer der nachfolgenden Unterklassen

a) Ester aus C<sub>1-5</sub>-Monocarbonsäuren und 1- und/oder multifunktionellen Alkoholen, wobei Reste aus 1-wertigen Alkoholen wenigstens 6 C-Atome aufweisen und die mehrwertigen Alkohole 2 bis 6 C-Atome im Molekül besitzen,

b) Ester aus aliphatisch gesättigten Monocarbonsäuren synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs mit 6 bis 16 C-Atomen und 1- und/oder multifunktionellen Alkoholen der unter a) genannten Art,

c) Ester olefinisch 1- und/oder mehrfach ungesättigter Monocarbonsäuren mit bis 24 C-Atomen und monofunktionellen geradkettigen und/oder verzweigten Alkoholen

ausgewählt sind, als geschlossene oder disperse Ölphase von öl- bzw. wasserbasierten Bohrspülungen oder anderen Bohrllochbehandlungsmitteln, die im Falle der ölbasierten Behandlungsmittel auch als W/O-Emulsion mit einer dispersen wäßrigen Phase vorliegen können.

2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß LAO beziehungsweise LAO-Gemische mit 12 bis 30 C-Atomen im Molekül, verwendet werden.

3. Ausführungsform nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß LAO beziehungsweise LAO-Gemische mit 14 bis 24 C-Atomen im Molekül, verwendet werden.

4. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die LAO in der Ölphase in Mengen von wenigstens 5 Gew.-% in Abmischung mit den anderen Ölen vorliegen, wobei der obere Grenzwert für die LAO-Anteile in der Ölphase bei 90 Gew.-% liegt.

5. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die LAO in der Ölphase in Mengen von wenigstens 20 Gew.-% in Abmischung mit den anderen Ölen vorliegen, wobei der obere Grenzwert für die LAO-Anteile in der Ölphase bei 75 Gew.-% liegt.

6. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß LAO-enthaltende Ölphasen verwendet werden, die beim Einsatz als geschlossene Ölphase Erstarrungswerte (Fließ- und Stockpunkt) unterhalb 0°C, vorzugsweise unterhalb -5°C aufweisen und dabei im Temperaturbereich von 0 bis 5°C eine Brookfield(RVT)-Viskosität nicht über 55 mPas, vorzugsweise nicht über 45 mPas besitzen, während im Falle der O/W-Emulsionspülungen die Ölphase bei 20°C eine Brookfield(RVT)-Viskosität bis etwa 3 Mio mPas, vorzugsweise bis etwa 1 Mio mPas besitzen kann.

7. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß auch beim Einsatz von Abmischungen der LAO mit weiteren löslichen Ölphasen solche Mischungskomponenten eingesetzt werden, daß die Flammpunkte der Ölmischphasen oberhalb 100°C liegen.

8. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die LAO zusammen mit Esterölen aus den Klassen der Monocarbonsäureester, der Polycarbonsäureester und/oder der Kohlensäureester zum Einsatz

kommen, wobei hier solche Mischungskomponenten bevorzugt sind, die auch bei partieller Verseifung im praktischen Einsatz keine toxikologischen, insbesondere keine inhalationstoxikologischen Gefährdungen auslösen.

- 5 9. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Mitverwendung von Polycarbonsäureestern in der Ölphase entsprechende hochviskose Komplexe mit ausgeprägtem Schmierstoffcharakter auf Basis von polyfunktionellen Carbonsäuren und polyfunktionellen Alkoholen sowie gegebenenfalls einkondensierten monofunktionellen Alkoholen und/oder Monocarbonsäuren mitverwendet werden.
- 10 10. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die LAO in Bohrspülungen zum Einsatz kommen, die als W/O-Invertemulsion ausgebildet sind und eine feindisperse wäßrige Phase in Mengen von 5 bis 60 Gew.-% enthalten, beziehungsweise als O/W-Emulsion ausgebildet sind und dabei die disperse Ölphase 1 bis 50 Gew.-% ausmacht.
- 15 11. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die LAO-haltigen Ölphasen in Bohrlochbehandlungsmitteln, insbesondere in Bohrspülungen zum Einsatz kommen, die im praktischen Einsatz Arbeitstemperaturen oberhalb 150°C ausgesetzt werden.
- 20 12. Im Temperaturbereich von 5 bis 20 °C fließ- und pumpfähige Bohrlochbehandlungsmittel, insbesondere Bohrspülungen, entweder auf Basis einer geschlossenen Ölphase, gewünschtenfalls in Abmischung mit einer beschränkten Menge einer dispersen wäßrigen Phase (W/O-Invert-Typ) oder auf Basis einer O/W-Emulsion mit disperser Ölphase in der geschlossenen wäßrigen Phase, gewünschtenfalls enthaltend gelöste und/oder dispergierte übliche Hilfsstoffe wie Viskositätsbildner, Emulgatoren, Fluid-loss-Additive, Netzmittel, feinteilige Beschwerungsstoffe, Salze, Alkalireserven und/oder Biozide, dadurch gekennzeichnet, daß sie in ihrer Ölphase lineare und alpha-ständig olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen (LAO) mit Flammpunkten von wenigstens 80 °C in  
25 Abmischung mit sowohl aerob als auch anaerob abbaubaren Ölen enthalten, die ausgewählt sind aus den Klassen oleophiler Alkohole, Ether, Kohlensäureester und/oder Esterölen von Monocarbonsäuren aus einer der nachfolgenden Unterklassen
  - 30 a) Ester aus C<sub>1-5</sub>-Monocarbonsäuren und 1- und/oder multifunktionellen Alkoholen, wobei Reste aus 1-wertigen Alkoholen wenigstens 6 C-Atome aufweisen und die mehrwertigen Alkohole 2 bis 6 C-Atome im Molekül besitzen,
  - b) Ester aus aliphatisch gesättigten Monocarbonsäuren synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs mit 6 bis 16 C-Atomen und 1- und/oder multifunktionellen Alkoholen der unter a) genannten Art,
  - 35 c) Ester olefinisch 1- und/oder mehrfach ungesättigter Monocarbonsäuren mit bis 24 C-Atomen und monofunktionellen geradkettigen und/oder verzweigten Alkoholen.
- 40 13. Bohrlochbehandlungsmittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Ölphase vorliegenden LAO beziehungsweise LAO-Gemische entsprechende Verbindungen mit 12 bis 30 C-Atomen im Molekül sind.
14. Bohrlochbehandlungsmittel nach Ansprüchen 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase Flammpunkte oberhalb 100°C aufweist.
- 45 15. Bohrlochbehandlungsmittel nach Ansprüchen 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Invert-Bohrspülungen vom W/O-Typ ausgebildet sind und dabei die disperse wäßrige Phase in Mengen von 5 bis 60 Gew.-% enthalten, während im Fall der wasserbasierten O/W-Emulsionsspülungen die Menge der dispersen Ölphase im Bereich von 1 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise von etwa 8 bis 50 Gew.-% liegt.
- 50 16. Bohrlochbehandlungsmittel nach Ansprüchen 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie als ölbasierte Bohrspülungen vom Invert-Typ eine plastische Viskosität (PV) im Bereich von 10 bis 60 mPas und eine Fließgrenze (Yield Point YP) im Bereich von 2 bis 19 Pa (5 bis 40 lb/100ft<sup>2</sup>) - jeweils bestimmt bei 50°C - aufweisen.
- 55 17. Bohrlochbehandlungsmittel nach Ansprüchen 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die geschlossene Ölphase des Invert-Schlammes im Temperaturbereich von 0 bis 5°C eine Brookfield(RVT)-Viskosität unterhalb 50 mPas aufweist.
18. Bohrlochbehandlungsmittel nach Ansprüchen 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf einen pH-Wert im

Bereich von etwa neutral bis mäßig basisch, insbesondere auf den Bereich von 7,5 bis 11 eingestellt sind, wobei der Einsatz von Kalk als Alkalireserve besonders bevorzugt sein kann.

## 5 Claims

1. The use of solutions flowable and pumpable at 0 to 20 °C of linear alpha-olefins (LAO) with flashpoints of at least 80 °C in admixture with both aerobically and anaerobically degradable water-insoluble oils, characterized in that the water-insoluble oils are selected from the classes of oleophilic alcohols, ethers, carbonic acid esters and/or ester oils of monocarboxylic acids from one of the following subclasses:
  - a) ester of C<sub>1-5</sub> monocarboxylic acids and monohydric and/or polyhydric alcohols, residues of monohydric alcohols containing at least 6 carbon atoms and the polyhydric alcohols containing 2 to 6 carbon atoms in the molecule,
  - b) ester of aliphatically saturated monocarboxylic acids of synthetic and/or natural origin containing 6 to 16 carbon atoms and monohydric and/or polyhydric alcohols of the type mentioned under a),
  - c) esters of mono- and/or poly-olefinically unsaturated monocarboxylic acids containing up to 24 carbon atoms and monohydric linear and/or branched alcohols

as the continuous or disperse oil phase of oil-based or water-based drilling fluids or other borehole servicing preparations which, in the case of the oilbased servicing preparations, may also be present as a w/o emulsion with a disperse aqueous phase.
2. The use claimed in claim 1, characterized in that LAO or mixtures of LAO containing 12 to 30 carbon atoms in the molecule are used.
3. The use claimed in claim 2, characterized in the LAO or mixtures of LAO containing 14 to 24 carbon atoms in the molecule are used.
4. The use claimed in claims 1 to 3, characterized in that the LAO are present in the oil phase in quantities of at least 5 % by weight in admixture with the other oils, upper limits to the LAO component of the oil phase being 90 % by weight.
5. The use claimed in claims 1 to 4, characterized in that the LAO are present in the oil phase in quantities of at least 20 % by weight in admixture with the other oils, upper limits to the LAO component of the oil phase being 75 % by weight.
6. The use claimed in claims 1 to 5, characterized in that LAO-containing oil phases are used which, as a continuous oil phase, have solidification values (flow and pour point) below 0 °C and preferably below -5 °C and show a Brookfield (RVT) viscosity at 0 to 5 °C of not more than 55 mPas and preferably not more than 45 mPas whereas, in the case of o/w emulsion drilling fluids, the oil phase can have a Brookfield (RVT) viscosity at 20 °C of up to about 3 million mPas and preferably up to about 1 million mPas.
7. The use claimed in claims 1 to 6, characterized in that, where mixtures of the LAO with other soluble oil phases are used, the mixture components are selected so that the mixed oil phases have flash points above 100 °C.
8. The use claimed in claims 1 to 7, characterized in that the LAO are used together with ester oils from the classes of monocarboxylic acid esters, polycarboxylic acid esters and/or carbonic acid esters, mixture components which do not involve any toxicological risks, more particularly inhalation-toxicological risks, even in the event of partial saponification in practice, being preferred in this case.
9. The use claimed in claims 1 to 8, characterized in that, where polycarboxylic acid esters are used in the oil phase, corresponding highly viscous complex esters with a pronounced lubricant character based on polybasic carboxylic acids and polyhydric alcohols and optionally cocondensed monohydric alcohols and/or monocarboxylic acids are used.

10. The use claimed in claims 1 to 9, characterized in that the LAO are used in drilling fluids which are formulated as a w/o invert emulsion and contain a finely disperse aqueous phase in quantities of 5 to 60% by weight or which are formulated as an o/w emulsion, in which case the disperse oil phase makes up 1 to 50% by weight.

11. The use claimed in claims 1 to 10, characterized in that the LAO-containing oil phases are used in borehole servicing preparations, more particularly in drilling fluids, which are exposed in use to temperatures above 150 °C.

12. Borehole servicing preparations, more particularly drilling fluids, flowable and pumpable at temperatures of 5 to 20 °C based either on a continuous oil phase, optionally in admixture with a limited quantity of a disperse aqueous phase (w/o invert type), or on an o/w emulsion with a disperse oil phase in the continuous aqueous phase, these preparations optionally containing typical dissolved and/or disperse auxiliaries, such as viscosifiers, emulsifiers, fluid loss additives, wetting agents, fine-particle weighting agents, salts, alkali reserves and/or biocides, characterized in that the preparations contain in their oil phase linear hydrocarbon compounds olefinically unsaturated in the alpha position (LAO) with flashpoints of at least 80 °C in admixture with both aerobically and anaerobically degradable oils selected from the classes of oleophilic alcohols, ethers, carbonic acid esters and/or ester oils of monocarboxylic acids from one of the following subclasses:

a) esters of C 1-5 monocarboxylic acids and monohydric and/or polyhydric alcohols, residues of monohydric alcohols containing at least 6 carbon atoms and the polyhydric alcohols containing 2 to 6 carbon atoms in the molecule,

b) esters of aliphatically saturated monocarboxylic acids of synthetic and/or natural origin containing 6 to 16 carbon atoms and monohydric and/or polyhydric alcohols of the type mentioned under a),

c) esters of mono- and/or poly-olefinically unsaturated monocarboxylic acids containing up to 24 carbon atoms and monohydric linear and/or branched alcohols

13. Borehole servicing preparations as claimed in claim 12, characterized in that the LAO or mixtures of LAO present in the oil phase are corresponding compounds containing 12 to 30 carbon atoms in the molecule.

14. Borehole servicing preparations as claimed in claims 12 and 13, characterized in that the oil phase has flashpoints above 100 °C.

15. Borehole servicing preparations as claimed in claims 12 to 14, characterized in that they are formulated as invert drilling fluids of the w/o type and contain the disperse aqueous phase in quantities of 5 to 60% by weight whereas, in the case of the water-based o/w emulsion drilling fluids, the quantity of disperse oil phase is in the range from 1 to 50% by weight and preferably in the range from 8 to 50% by weight.

16. Borehole servicing preparations as claimed in claims 12 to 15, characterized in that, as oil-based drilling fluids of the invert type, they have a plastic viscosity (PV) of 10 to 60 mPas, as determined at 50 °C, and a yield point (YP) of 2 to 19 Pa (5 to 40 lb/100 ft<sup>2</sup>), as determined at 50 °C.

17. Borehole servicing preparations as claimed in claims 12 to 16, characterized in that the continuous oil phase of the invert mud has a Brookfield (RVT) viscosity at 0 to 5 °C of less than 50 mPas.

18. Borehole servicing preparations as claimed in claims 12 to 17, characterized in that they are adjusted to a pH value in the range from substantially neutral to moderately basic and, more particularly, to a pH value in the range from 7.5 to 11, the use of lime as an alkali reserve being particularly preferable.

## Revendications

- Utilisation de solution aptes à l'écoulement et pompables dans la zone de température allant de 0 à 20°C d'alpha oléfines linéaires LAO ayant des points d'inflammation d'au moins 80°C, en mélange avec des huiles insolubles dans l'eau dégradables aussi bien par voie aérobie qu'aussi anaérobie, caractérisée en ce que les huiles insolubles dans l'eau sont choisies dans les classes des alcools oléophiles, des éthers, des esters d'acide carbonique et/ou des huiles estérifiées d'acide monocarboxylique, provenant d'une des sous-classes



suivantes :

- 5 a) les esters d'acide monocarboxylique en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> et d'alcools mono- et/ou plurifonctionnels, dans lesquels les radicaux provenant d'alcools monovalents possèdent au moins 6 atomes de carbone et les alcools plurivalents possèdent de 2 à 6 atomes de carbone dans la molécule,  
 b) les esters à base d'acide monocarboxylique saturés aliphatiquement, d'origine synthétique et/ou naturelle, ayant de 6 à 16 atomes de carbone, et d'alcools mono- et plurifonctionnels du type cité sous a),  
 c) les esters d'acide monocarboxylique une fois et/ou plusieurs fois non saturé ayant jusqu'à 24 atomes de

10

en tant que phase huileuse continue ou dispersée de liquides de rinçage de forage, basés sur l'huile ou sur l'eau ou d'autres agents de traitement de trous de forage, qui peuvent se présenter, dans le cas d'agents de traitement basés sur l'huile, aussi sous forme d'émulsion W/O avec une phase aqueuse dispersée.

15

2. Mode d'exécution selon la revendication 1, caractérisé en ce qu' on utilise des LAO ou des mélanges de LAO ayant de 12 à 30 atomes de carbone dans la molécule.

20

3. Mode d'exécution selon la revendication 2, caractérisé en ce qu' on utilise des LAO ou des mélanges de LAO ayant de 14 à 24 atomes de carbone dans la molécule.

25

4. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les LAO se présentent dans la phase huileuse en quantités d'au moins 5 % en poids en mélange avec les autres huiles pour lesquelles la valeur limite supérieure pour la proportion de LAO dans la phase huileuse se situe à 90 % en poids.

30

5. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les LAO dans la phase huileuse se présentent en quantités d'au moins 20 % en poids en mélange avec les autres huiles, pour lesquelles la valeur limite supérieure pour la proportion de LAO dans la phase huileuse se situe à 75 % en poids.

35

6. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu' on utilise les phases huileuses renfermant les LAO qui possèdent lors de l'utilisation comme phase huileuse continue, des valeurs de solidification (point d'écoulement et point de solidification) en dessous de 0°C, de préférence en dessous de -5°C et allant de 0 à 5°C, une viscosité Brookfield (RVT) qui n'est pas supérieure à 55 mPas, de préférence pas supérieure à 45 mPas alors que dans le cas de liquides de rinçage en émulsion O/W, la phase huileuse peut posséder à 20°C une viscosité Brookfield (RVT) allant jusqu'à environ 3 millions de mPas, de préférence jusqu'à environ 1 million de mPas.

40

45

7. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu' on met en oeuvre aussi lors de l'utilisation de mélanges de LAO avec d'autres phases huileuses solubles, des composants de mélange tel que les points d'inflammation des phases mixtes huileuses se situent au-dessus de 100°C.

50

8. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les LAO viennent à utilisation conjointement avec les huiles estérifiées choisies dans les classes des esters d'acide monocarboxylique, des esters d'acide polycarboxylique, et/ou des esters d'acide carboxylique, parmi lesquels on préfère ici les composants de mélange qui ne déclenchent aussi lors d'une saponification partielle en utilisation

55

9. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'

on utilise conjointement lors de l'utilisation conjointe des esters d'acide polycarboxylique dans la phase huileuse, des esters complexes hautement visqueux correspondants ayant un caractère marqué de lubrifiant à base d'acides carboxyliques polyfonctionnels et d'alcools polyfonctionnels, ainsi qu'éventuellement des alcools monofonctionnels simplement condensés et des acides monocarboxyliques.

- 5 10. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les LAO viennent utilisation dans les solutions de rinçage de forage qui sont formées sous forme d'émulsion inverse W/O et renferment une phase aqueuse finement dispersée en quantités allant de 5 à 60 % en poids, ou sous  
10 forme d'émulsion O/W et ainsi la phase huileuse dispersée représente de 1 à 50 % en poids.
11. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 10, caractérisé en ce que  
15 les phases huileuses contenant les LAO dans les agents de traitement des trous de forage, en particulier dans le liquides de rinçage de puits, qui viennent à utilisation, sont exposées en utilisation pratique, à des températures de travail au-dessus de 150°C.
12. Agents de traitement de trous de forage aptes à l'écoulement et au pompage dans la zone de température allant de 5 à 20°C, en particulier des agents de rinçage pour puits à base d'une phase huileuse contenue, si désiré en  
20 mélange avec une quantité limitée d'une phase aqueuse dispersée (du type W/O inverse) ou à base d'une émulsion O/W ayant une phase huileuse dispersée dans la phase aqueuse continue, si désiré contenant des adjuvants usuels dissouts et/ou dispersés comme des agents formateurs de viscosité, des agents émulsionnants, des additifs de perte de fluide, des agents mouillants, des substances d'épaississement finement dispersés, des sels, des réserves d'alcali et/ou des biocides,  
25 caractérisés en ce qu'ils renferment dans leur phase huileuse des composés hydrocarbonés (LAO) linéaires et oléfiniquement non saturés, en position alpha, ayant des points d'inflammation d'au moins 80°C, en mélange avec des huiles dégradables aussi bien par voie aérobie qu'aussi anaérobie, qui sont choisis dans les classes d'alcools oléophiles, des éthers, des esters d'acide carbonique et/ou des huiles estérifiées d'acide monocarboxylique appartenant à l'une des sous-  
30 classes subséquentes :
  - a) les esters d'acide monocarboxylique en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> et d'alcools mono- et/ou plurifonctionnels, dans lesquels les radicaux provenant d'alcools monovalents possèdent au moins 6 atomes de carbone et les alcools plurivalents possèdent de 2 à 6 atomes de carbone dans la molécule,
  - 35 b) les esters à base d'acide monocarboxylique saturés aliphatiquement d'origine synthétique et/ou naturelle ayant de 6 à 16 atomes de carbone, et d'alcools mono- et plurifonctionnels du type cité sous a),
  - c) les esters d'acide monocarboxylique une fois et/ou plusieurs fois non saturé ayant jusqu'à 24 atomes de carbone, et d'alcools monofonctionnels à chaîne droite et/ou ramifiés.
- 40 13. Agents de traitement de trous de forage selon la revendication 12, caractérisés en ce que les LAO ou les mélanges de LAO présents dans la phase huileuse sont des composés correspondants ayant de 12 à 30 atomes de carbone dans la molécule.
- 45 14. Agents de traitement de trous de forage selon les revendications 12 et 13, caractérisés en ce que la phase huileuse possède des points d'inflammation au-dessus de 100°C.
15. Agents de traitement de trous de forage selon les revendications 12 à 14, caractérisés en ce qu'ils sont formés sous forme de liquides de rinçage inverses du type W/O et ainsi renferment la phase aqueuse  
50 disperse en quantités allant de 5 à 60 % en poids, alors que dans le cas de liquide de rinçage en émulsion O/W basés sur l'eau, la quantité de phase huileuse disperse se situe dans la zone allant de 1 à 50 % en poids et de préférence allant d'environ 8 à 50 % en poids.
- 55 16. Agents de traitement de trous de forage selon les revendications 12 à 15, caractérisés en ce qu'ils possèdent sous forme de liquides de rinçage de puits basés sur l'huile du type inverse, une viscosité plastique

(VP) dans la zone de 10 à 60 mPas et une limite d'écoulement (Yield Point YP) dans la zone de 2 à 19 Pa (5 à 40 lb/100 ft<sup>2</sup>), à chaque fois déterminé à 50°C.

- 5 17. Agents de traitement de trous de forage selon les revendications 12 à 16, caractérisés en ce que la phase huileuse continue de la boue inverse possède dans la plage de température allant de 0 à 5°C une viscosité Brookfield (RVT) en dessous de 50 mPas.
- 10 18. Agents de traitement de trous de forage selon les revendications 12 à 17, caractérisés en ce qu'ils sont ajustés à une valeur de pH dans la zone d'environ neutre à modérément basique, en particulier à la zone allant de 7,5 à 11, pour laquelle l'utilisation de chaux en tant que réserve d'alcali peut être particulièrement préférée.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**Free-flowing borehole servicing preparations containing linear alpha-olefins, more particularly corresponding drilling fluids**

This invention relates to new borehole servicing preparations which flow freely under normal conditions and which are made up using an oil phase. As a characteristic example of servicing preparations of the type in question, the invention is described hereinafter with reference to drilling fluids and drilling muds based thereon which may be used both in land-supported drilling and in offshore drilling. However, the modification according to the invention of auxiliary fluids of the type in question is by no means limited to this particular application. The many other auxiliary fluids used in the specialist field in question, for example spotting fluids, spacers, packer fluids, auxiliary workover, stimulation and fracturing fluids, may also be correspondingly modified.

The invention is concerned both with auxiliary fluids of the type mentioned which are based on oils, i.e. which work with a continuous oil phase, and with auxiliaries in which the oil phase is emulsified in a continuous phase, more particularly an aqueous continuous phase. Drilling fluids and drilling muds based thereon are characteristic examples of the various corresponding possibilities.

On the one hand, water-based drilling fluids containing around 1 to 50% of emulsified oil phase in addition to other typical auxiliaries encountered in drilling fluids are known and are also referred to as o/w emulsion fluids. On the other hand, oil-based drilling fluids in which the oil forms the fluid phase or at least a substantial part of the fluid phase as a continuous oil phase are widely used in practice. Particular signifi-

cance is attributed in this regard to so-called invert drilling muds which - on the basis of w/o emulsions - contain a disperse aqueous phase in the continuous oil phase. The content of disperse aqueous phase is typically in the range from about 5-10% by weight to about 50-60% by weight. In addition to these w/o invert drilling muds, however, there are also the so-called true oil muds of which the liquid phase consists almost entirely of a continuous oil phase and which contain at most small quantities - normally not more than 5 to 10% by weight - of dispersed aqueous phase.

The invention relates equally to the two fields in question, namely oil-based drilling fluids and water-based drilling emulsions.

The use of the new borehole servicing fluids is of particular significance for the development of oil and gas occurrences, particularly in the marine sector, but is by no means limited to this particular field of application. The new systems may also be generally used in land-supported drilling operations, for example in geothermal drilling, water drilling, geoscientific drilling, so-called river-crossing drilling and mine drilling. Irrespective of this broad range of applications of the principles according to the invention, the technical teaching is described hereinafter with reference to drilling muds.

#### Prior art

It is known that drilling fluids for sinking bores in rock and bringing up the rock cuttings are slightly thickened, fluid systems which may be assigned to one of the following three classes:

water-based drilling fluids,  
oil-based drilling fluids (true oil muds and so-

called w/o invert emulsion muds) and water-based o/w emulsions which contain a heterogeneous finely dispersed oil phase in a continuous aqueous phase.

5

Drilling fluids on a continuous oil basis, more particularly w/o invert emulsions, are generally made up of a three-phase system, namely: oil, water and fine-particle solids. The aqueous phase is present in the continuous oil phase in heterogeneous fine dispersion. There are a whole range of additives, including in particular emulsifiers, weighting agents, fluid loss additives, alkali reserves, viscosity regulators and the like. Full particulars can be found, for example, in the Article by P.A. Boyd et al. entitled "New Base Oil Used in Low-Toxicity Oil Muds" in Journal of Petroleum Technology, 1985, 137 to 142 and in the Article by R.B. Bennet entitled "New Drilling Fluid Technology -Mineral Oil Mud" in Journal of Petroleum Technology, 1984, 975 to 981 and the literature cited therein.

Drilling fluids based on aqueous o/w emulsion systems occupy an intermediate position between water-based systems and oil-based invert muds in terms of their performance properties. Detailed information can be found in the relevant specialist literature, cf. for example the book by George R. Gray and H.C.H. Darley entitled "Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids", 4th Edition, 1980/81, Gulf Publishing Company, Houston, and the extensive specialist and patent literature cited therein and the manual entitled "Applied Drilling Engineering" by Adam T. Borgoyne, Jr. et al., First Printing, Society of Petroleum Engineers, Richardson, Texas (USA).

In practice, the oil phases of drilling fluids of the type described in these references and other borehole

servicing preparations of comparable composition have until very recently been formed almost exclusively by selected mineral oil fractions. Accordingly, considerable environmental pollution occurs when, for example, the drilling muds enter the environment either directly or via the drilled rock. Although mineral oils are aerobically degradable in the presence of suitable bacterial strains, the degradation process is relatively slow. Anaerobically, mineral oils are virtually non-degradable and, accordingly, may be regarded as causing long-term pollution.

These problems have been known to experts for years. Thus, US patents 4,374,737 and 4,481,121 describe oil-based invert drilling fluids in which so-called non-polluting oils are said to be used. De-aromatized mineral oil fractions and ester oils of vegetable and animal origin are named alongside one another as non-polluting oils of equal rank. The ester oils are triglycerides of natural fatty acids which, ecologically, are known to be safe and distinctly superior in this respect to hydrocarbon fractions. These proposals cannot be put into practice for the particularly important field of oil-based w/o invert emulsion drilling fluids. The primary and secondary hydrolysis products of these triglyceride esters, which are formed in use, lead to uncontrollable changes in the fluidity of the w/o emulsions. More particularly, complete thickening occurs in a very short time.

In a relatively large number of earlier patent applications, applicants describe proposals for replacing the mineral oil fractions by ecologically safe, comparatively readily degradable oil phases. Four different types of replacement oils are disclosed and may even be used in admixture with one another. The substitutes in question are selected oleophilic carboxylic acid esters,



at least substantially water-insoluble alcohols which flow freely under working conditions, corresponding ethers and selected carbonic acid esters, cf. the following German patent applications which have become part of the prior art literature in the form of the DE-A1 specifications: 38 42 659, 38 42 703, 39 07 391, 39 07 392, 39 03 785, 39 03 784, 39 11 238, 39 11 299, 40 18 228 and 40 19 266. All these documents are concerned with oil-based drilling fluids, more particularly of the w/o invert type. Water-based emulsion drilling fluids using oil phases of increased degradability are described in the following German patent applications identified by the publication numbers of the DE-A1 specifications: 39 15 876, 39 15 875, 39 16 550 and the already cited 40 18 228 and 40 19 266.

Other proposals have also been put forward with a view to replacing mineral oils in borehole servicing preparations of the type described herein by other oil phases, cf. US 5,189,012. This document proposes the use of synthetic hydrocarbon compounds from the group of branched-chain oligomers which have been produced by oligomerization of  $C_{2-14}$  olefins to average molecular weights of the oligomer in the range from 120 to 1,000. The Examples of this document describe tests to determine the toxicity of these branched hydrocarbon oligomers towards selected test organisms (*Mysidopsis Bahia*). There is no reference to tests for determining the degradability and, in particular, the anaerobic degradability of these branched hydrocarbon compounds which are also known among experts as "poly-alpha-olefins". Applicants' investigations of these problems have indicated that poly-alpha-olefins show little or no anaerobic degradability.

By contrast, oil phases based on the ester oils described in the documents cited above and corresponding oleophilic alcohols are distinguished by surprisingly

good degradability both under aerobic conditions and in particular under anaerobic conditions. Starting out from this fact, selected monocarboxylic acid esters are now used worldwide as replacement oils, more particularly for drilling muds, in the field of offshore drilling. At the present time, particular significance is attributed in this regard to the esters of saturated monocarboxylic acids containing 12 to 16 carbon atoms and monohydric alcohols which are described in DE-A1 38 41 703.

10

The problem addressed by the invention and its technical solution

The invention sought to broaden the range of technical possibilities presently available for alternative oil phases in the field of application in question. More particularly, the problem addressed by the present invention was to increase the ability of liquid and, in particular, water-containing borehole servicing preparations to withstand high temperatures without at the same time compromising their degradability both under aerobic conditions and under anaerobic conditions. The following basic observations are relevant in this regard:

The alternative oil phases based on carboxylic acid esters widely used today combine optimal results under typical in-use conditions both from the point of view of operational efficiency and from the point of view of ecological compatibility as reflected in their anaerobic degradability. Despite the basic susceptibility to hydrolysis, even water-containing systems of this type, more particularly the w/o invert systems, are astonishingly stable up to relatively high temperatures at the bottom of the borehole. However, if extreme temperatures, for example of the order of 200°C or higher, are reached, increasing ester hydrolysis can occur to the detriment of the process.

Oleophilic alcohols are not susceptible to hydrolysis and combine this advantage with ready aerobic and anaerobic degradability. However, alcohol-based w/o muds show flow properties which may call for particular attentiveness in operation, presumably on account of their tendency to form hydrogen bridges, so that hitherto hydrolysis-resistant oil phases based on oleophilic alcohols have not been successfully used in practice.

The problem addressed by the teaching according to the invention was to enable selected hydrocarbon compounds to be used as the oil phase or, more particularly, as a mixture component of the oil phase in the field in question. By virtue of their structure, the selected hydrocarbon compounds would largely achieve the required combination of good performance properties and ecological compatibility, particularly in the form of anaerobic degradability. The teaching according to the invention is based on the additional concept that certain deficiencies in the technical performance properties are acceptable. By mixing the pure hydrocarbon compounds with alternative oil phases of the type mentioned above and, more particularly, with oils based on esters and/or on oleophilic alcohols, certain weaknesses can be intercepted and corrected. The teaching according to the invention is based in particular on the observation that corresponding mixtures are capable of combining optimal technical performance properties without in any way comprising the advantage of ecological compatibility as reflected in aerobic and/or anaerobic degradability.

The teaching of the invention described hereinafter is based on the fact that at least substantially linear hydrocarbon compounds olefinically unsaturated in the alpha position - hereinafter also referred to as "linear alpha-olefins (LAOS)" - can also be anaerobically degraded using microorganism strains occurring in practice on

the seabed. Reference is made in this connection to the article by B. Schink entitled "Degradation of Unsaturated Hydrocarbons by Methanogenic Enrichment Cultures" in FEMS Microbiology Ecology 31 (1985), 69-77, published by Elsevier. It can be seen from this publication that alpha-olefins with a chain length of interest to the application according to the invention, for example alpha-hexadecene, can even be degraded under anaerobic conditions using anoxic marine sediments as inoculation medium.

In a first embodiment, therefore, the present invention relates to the use of at least substantially linear hydrocarbon compounds olefinically unsaturated in the alpha-position (linear alpha-olefins LAOS) with flashpoints of at least 80°C as a constituent of oil- or water-based free-flowing borehole servicing preparations.

In one important embodiment,

a) LAOS flowable and pumpable at temperatures of 0 to 20°C and more particularly at temperatures of 0 to 10°C

or

b) solutions or mixtures of LAOS in ecologically safe water-insoluble oils which are flowable and pumpable at temperatures in the ranges mentioned above

are used as the continuous or disperse oil phase of oil- or water-based drilling fluids or other free-flowing borehole servicing preparations. In the case of oil-based servicing preparations, particular practical significance is attributed to the above-described w/o invert emulsions which contain a disperse aqueous phase in the continuous oil phase as defined in accordance with the invention.

In one particularly important embodiment, the invention relates to borehole servicing preparations, more particularly drilling fluids, flowable and pumpable at temperatures of 5 to 20°C based either on a continuous oil phase, optionally in admixture with a limited quantity of a disperse aqueous phase (w/o invert type), or on an o/w emulsion with a disperse oil phase in the continuous aqueous phase, these preparations optionally containing typical dissolved and/or dispersed auxiliaries, such as viscosifiers, emulsifiers, fluid loss additives, wetting agents, fine-particle weighting agents, salts, alkali reserves and/or biocides. This embodiment of the borehole servicing preparations according to the invention is characterized in that the preparations contain at least predominantly linear hydrocarbon compounds olefinically unsaturated in the alpha position (LAOS) with flashpoints of at least 80°C and preferably of at least 90°C in their oil phase. Particularly important embodiments of the invention are characterized by the presence of oil-based servicing preparations of the type mentioned which, in their continuous oil phase, contain the LAOS homogeneously mixed with other oil phases from the field of borehole servicing preparations which, in particular, are ecologically safe, i.e. are preferably degradable both under aerobic and under anaerobic conditions.

#### Particulars and preferred embodiments of the invention

At least predominantly linear alpha-olefins are known commercial products for various applications, cf. for example the chapter entitled "LINEAR ALPHA-OLEFINS" of Chemical Economics Handbook-SRI International (1993). They may be based on natural substances. More particularly, however, they are also synthetically produced on a large scale. LAOS based on natural substances are obtained by dehydration of native fatty alcohols as linear

products with an even number of carbon atoms. Synthetically obtained LAOS - produced by oligomerization of ethylene - also frequently contain even numbers of carbon atoms in the chain, although there are also known processes for the production of odd-numbered alpha-olefins, cf. the cited article in Chemical Economics Handbook.

Even-numbered LAOS may be used with advantage for the application according to the invention although the teaching according to the invention is not limited to even-numbered LAOS. By virtue of their volatility, LAOS as defined in accordance with the invention generally contain at least 10 and preferably at least 12 to 14 carbon atoms in the molecule. The upper limit for LAOS flowable at room temperature is  $C_{18-20}$ . However, this upper limit is not restrictive so far as the suitability of this class of compounds for use in accordance with is concerned. This is clear from the preferred variant of the invention where the LAOS are used in admixture with other, more particularly ecologically safe, oil phases. In mixtures such as these, comparatively small quantities of LAOS can have important effects so far as the properties of the mixed oil phase are concerned. Accordingly, the upper limit of suitable LAO compounds for the application with which the teaching according to the invention is concerned is distinctly above the  $C_{18-20}$  limit mentioned above and, for example, may reach  $C_{30}$ . However, for oil-based borehole servicing preparations and, in particular, for w/o invert drilling muds, a chain length range of about 12 to 24 and, more particularly, 14 to 20 carbon atoms will generally be of particular significance.

As already mentioned, the rheological properties of the LAOS move into the background when mixtures of these components with other oil phases from the field of borehole servicing preparations are used. In this case, comparatively small or at least minor quantities of LAOS

may be used in admixture with one or more other oil components. However, it can also be useful - depending on the particular requirements of the borehole in question - to form at least the predominant part of the free-flowing oil phase by the LAO component(s). Basically, the LAO content of the oil phase may be at least 2-5% by weight to 95-98% by weight. In preferred embodiments, the LAO content is at least 20% by weight to less than 50% by weight and, more particularly, at least about 50% by weight. Preferred upper limits to the LAO content of the oil phase are 90 to 95% by weight and, more particularly, 70 to 75% by weight. All these figures apply to the described embodiment in which the LAOS are used in admixture with other oil phases. So far as their identification is concerned, reference is made to applicants' above-cited specifications on the use of esters, ethers and alcohols and oil phases in borehole servicing preparations. The disclosures of these specifications are hereby specifically included as part of the disclosure of the present invention.

LAO-containing oil phases of which the rheological properties are tailored to the particular application are preferably used in accordance with the invention. Thus, where the oil phases are used as a continuous oil phase, it is possible to use corresponding oils or oil mixtures of which the solidification values (flow and pour point) are preferably below 0°C and more preferably below -5°C and which, in addition, preferably have a Brookfield (RVT) viscosity at 0 to 5°C of not more than 55 mPas and preferably not more than 45 mPas. In the case of o/w emulsion muds or servicing preparations, the oil phase - which of course is now present as a disperse phase - may be defined far more broadly in its rheological properties. Oils with a Brookfield (RVT) viscosity of up to about 3 million mPas and preferably up to about 1 million

mPas are suitable in their case.

Where mixtures of the LAOS with other soluble oil phases are used, the other soluble oil phases are preferably selected so that the mixed oil phases also have  
5 flashpoints of at least 80°C, preferably at least about 90°C and, more particularly, above 100°C. Higher flashpoints of the mixed oil phases are preferred for safety reasons. Thus, flashpoints above 135°C may generally be established.

10 The chemical nature and preferred selection criteria of the other selected oil phases to be used together with the LAOS are discussed in applicants' above-cited specifications on the particular type of oil. As mentioned above, the classes of monocarboxylic acid esters, poly-  
15 carboxylic acid esters, carbonic acid esters, oleophilic alcohols and corresponding ethers are particularly suitable in this regard. The classes of ester compounds first listed can be formed in practice by partial hydrolysis of, in particular, volatile alcohol components.  
20 Accordingly, it is preferred to use mixture components which do not involve any toxicological risks, more particularly inhalation-toxicological risks, even in the event of partial saponification under in-use conditions. So far as the discussed classes of ester compounds are  
25 concerned, this means in particular that monohydric alcohols of these esters of natural and/or synthetic origin should preferably contain at least 6 carbon atoms, and, more preferably, at least 8 carbon atoms.

Carboxylic acid esters of polyhydric alcohols are  
30 known to be safe from the point of view of inhalation-toxicological risks. This applies in particular to corresponding esters of natural origin which are available in numerous forms as fats and/or oils of vegetable and/or animal origin and which - taking into account the  
35 further parameters defined in connection with the dis-



closure of the invention - are also suitable for the purposes of the invention.

To complete the disclosure of the invention, suitable mixture components are briefly summarized once more  
5 in the following.

Preferred ester oils of monocarboxylic acids belong to at least one of the following subclasses:

- 10 a) esters of  $C_{1-5}$  monocarboxylic acids and monohydric and/or polyhydric alcohols, residues of monohydric alcohols containing at least 6 and preferably at least 8 carbon atoms and the polyhydric alcohols preferably containing 2 to 6 carbon atoms in the molecule,
- 15 b) esters of monocarboxylic acids of synthetic and/or natural origin containing 6 to 16 carbon atoms, more particularly esters of corresponding aliphatically saturated monocarboxylic acids, and monohydric and/or polyhydric alcohols of the type mentioned under a); corresponding esters of  $C_{12-16}$  monocarboxylic acids may also be free from residues of  
20 polyhydric alcohols,
- 25 c) esters of mono- and/or poly-olefinically unsaturated monocarboxylic acids containing at least 16 carbon atoms and, more particularly, 16 to 24 carbon atoms and, in particular, monohydric linear and/or branched alcohols. However, corresponding esters of polyhydric alcohols of the type mentioned under a) are also particularly suitable; corresponding esters of glycerol can be of particular significance.  
30 Characteristic examples of such esters are glyceride oils of vegetable and/or animal origin which may be employed in technologically useful form in admixture with the LAO component, even in the embodiment of the w/o invert drilling fluids containing a dispersed aqueous phase. However, it is known that  
35

natural substances of the type in question are not confined to glycerol as the ester-forming alcohol component, particularly in the field of animal oils. Correspondingly, the teaching according to the invention is also not limited in this regard.

A definition of suitable polycarboxylic acid esters can be found in the above-cited DE-A1 40 19 266. Particularly important mixture components for mixing with the LAOS in accordance with the teaching of the invention can be carbonic acid diesters of the type described in DE-A1 40 18 228. Esters of carbonic acid are distinguished from the outset by increased resistance to hydrolysis under working conditions. By mixing with LAOS, it is even possible to obtain high-temperature-stable borehole servicing preparations which can be used at temperatures of up to 300°C or even higher, but which nevertheless have the required ecological compatibility.

As already mentioned on more than one occasion, the oleophilic alcohols described in DE-A1 38 11 238 (= EP-A1 0 391 252) can be of particular importance as mixture components. At least substantially water-insoluble monohydric and/or polyhydric alcohols of natural and/or synthetic origin, which are flowable and pumpable at temperatures of 0 to 5°C, and mixtures thereof in ecologically safe water-insoluble oils are particularly suitable mixture components.

In the above-described embodiment where polycarboxylic acid esters are used, the following modification can be particularly important. Highly viscous complex esters with a pronounced lubricant character based on polybasic carboxylic acids and polyhydric alcohols and optionally co-condensed monohydric alcohols and/or monocarboxylic acids may be used to obtain substantial improvements in the lubricity of the oil phase, even in comparatively small quantities of, for example, 2 to 15%

by weight, based on the oil phase as a whole. More particularly, the pure hydrocarbon oils in the form of the LAO compounds do of course generally show unsatisfactory lubricity and are clearly surpassed in this regard by ester oils. In addition, however, it is clear from the example described here that the use of multicomponent mixtures containing more than only two components as the oil phase - taking the general principles of the invention into account - can lead to important technical optimizations without compromising ecological compatibility as reflected in particular in aerobic and anaerobic degradation.

If the borehole servicing preparations according to the invention are formulated as invert drilling muds of the w/o type, preferred contents of their disperse aqueous phase are in the range from about 5 to 60% by weight and more preferably in the range from about 10 to 50% by weight, based on the free-flowing components. Around 10 to 45% by weight of disperse aqueous phase are values for oil-based w/o invert muds suitable for a broad range of applications.

In the case of the water-based o/w emulsion muds, the quantity of disperse oil phase is adapted to the particular technical requirements. In general, the oil content is in the range from about 1 to 50% by weight and preferably in the range from about 8 to 50% by weight, again based on the liquid component of the mud.

#### Additives in the oil-based or water-based drilling fluid

The general rules apply to the composition of the particular servicing fluids for which exemplary data are presented in the following with reference to corresponding drilling muds.

Invert drilling muds normally contain the finely dispersed aqueous phase in quantities of around 5 to 45%

by weight and preferably in quantities of around 5 to 25% by weight together with the continuous oil phase.

The following rheological data apply to the rheology of preferred invert drilling muds according to the invention: plastic viscosity (PV) in the range from about 10 to 60 mPas and preferably in the range from about 15 to 40 mPas; yield point (YP) in the range from about 5 to 40 lb/100 ft<sup>2</sup> and preferably in the range from about 10 to 25 lb/100 ft<sup>2</sup> - determined in either case at 50°C. The determination of these parameters, the methods used and the otherwise standard composition of the invert drilling muds described herein are covered in the prior art cited at the beginning and are described in detail, for example, in "Manual of Drilling Fluids Technology" published by NL-Baroid, London, GB, cf. in particular the chapter entitled "Mud Testing - Tools and Techniques" and also "Oil Mud Technology", which is freely available to those interested.

In emulsion drilling fluids, the dispersed oil phase is typically present in quantities of at least about 1 to 2% by weight, frequently in quantities of at least about 5% by weight and preferably in quantities of at least about 7 to 8% by weight in the case of an o/w emulsion. The percentage oil content should preferably be no more than about 50% by weight and, in particular, no more than about 40% by weight, based on the sum total of the unweighted liquid components oil/water.

In addition to water, it is possible to use any of the additives designed for comparable types of drilling fluids, of which the addition is normally intended to provide the fluid with a specific property spectrum. The additives may be water-soluble, oil-soluble and/or dispersible in water or oil.

Conventional additives include emulsifiers, fluid loss additives, soluble and/or insoluble substances which

build up pseudoplasticity, alkali reserves, additives for inhibiting the unwanted exchange of water between drilled formations - for example water-swellable clays and/or salt layers - and the drilling fluid (for example based  
5 on water), wetting agents for improving the absorption of the emulsified oil phase by solid surfaces, for example for improving lubricity, and also for improving the oleophilic sealing of exposed rock formations or rock surfaces, biocides, for example for inhibiting the  
10 bacterial contamination of o/w emulsions and the like. Full particulars can be found in the relevant prior art as represented, for example, by the specialist literature cited at the beginning, cf. in particular Gray and Darley, loc. cit., chapter 11, "Drilling Fluid Compo-  
15 nents", of which the following are only a few examples:

Finely dispersed additives for increasing the density of the drilling fluid: barium sulfate (barite) is widely used, although calcium carbonate (calcite) or the mixed carbonate of calcium and magnesium (dolomite) are  
20 also used.

Agents for building up pseudoplasticity which also act as fluid loss additives: bentonite and hydrophobized bentonite are mentioned in particular. For salt water muds, considerable significance is attributed in  
25 practice to other comparable clays, more particularly attapulgite and sepiolite.

Considerable significance can also be attributed in this regard to the co-use of organic polymer compounds of natural and/or synthetic origin, including in particular  
30 starch or chemically modified starches, cellulose derivatives, such as carboxymethyl cellulose, guar gum, xanthan gum, or even purely synthetic water-soluble and/or water-dispersible polymer compounds, more particularly of the high molecular weight polyacrylamide compound type with  
35 or without anionic or cationic modification. Polyalkyl

methacrylates, for example the products marketed under the name of "VISCOPLEX" by Röhm GmbH, have also proved to be particularly suitable viscosity generators based on organic synthetic polymer compounds for LAO-based oil phases.

Diluents for controlling viscosity. The so-called diluents may be organic or inorganic. Examples of organic diluents are tannins and/or quebracho extract. Further examples are lignite and lignite derivatives, more particularly lignosulfonates. As mentioned above, however, one preferred embodiment of the invention dispenses with the use of toxic components in this very connection, the corresponding salts with toxic heavy metals, such as chromium and/or copper, being mentioned above all in this regard. One example of inorganic diluents are polyphosphate compounds.

Emulsifiers: the emulsifiers used are critically determined by the type of drilling fluid. Emulsifiers suitable for use in practice for forming w/o emulsions are, in particular, selected oleophilic fatty acid salts, for example those based on amidoamine compounds. Examples of such emulsifiers can be found in the above-cited US-PS 4,374,737 and in the literature cited therein.

Other emulsifiers are required for the formation of o/w emulsions, as known per se. However, it has been found that stable dispersion to form an o/w dispersion is very much easier than the corresponding dispersion of pure mineral oils of the type used in the prior art. This represents a first simplification. Another factor to be taken into consideration is that, where ester oils are used, effective o/w emulsifiers are subsequently formed by partial saponification under the effect of suitable alkali reserves where relatively long-chain carboxylic acid esters are used and, hence, contribute

towards stabilizing the system.

Additives inhibiting the unwanted exchange of water, for example with clays: suitable additives of this type are the additives known from the prior art on oil- and water-based drilling fluids. The additives in question are in particular halides and/or carbonates of the alkali and/or alkaline earth metals, particular significance being attributed to corresponding potassium salts, optionally in conjunction with lime.

Further particulars can be found, for example, in the corresponding Articles in "Petroleum Engineer International", September 1987, 32-40 and "World Oil", November 1983, 93-97.

Alkali reserves: suitable alkali reserves are inorganic and/or organic bases adapted to the overall behavior of the drilling fluid, more particularly corresponding basic salts and hydroxides of alkali metals and/or alkaline earth metals and organic bases. The type and quantity of these basic components are selected and adapted to one another in known manner in such a way that the borehole servicing preparations are adjusted to a pH value in the neutral to moderately basic range, more particularly to a pH value in the range from about 7.5 to 11.

So far as organic bases are concerned, a distinction has understandably to be drawn between water-soluble organic bases, for example compounds of the diethanolamine type, and substantially water-insoluble bases of decidedly oleophilic character of the type described as additives in invert drilling muds based on ester oils in applicants above-cited published application DE-A1 39 03 785. The co-use of oil-soluble bases such as these also falls within the scope of the teaching according to the invention. However, oleophilic bases of this type, which are distinguished in particular by at least one relative-

ly long hydrocarbon radical, for example containing 8 to 36 carbon atoms, are not dissolved in the aqueous phase, but rather in the oil phase. These basic components are important in several respects. On the one hand, they may  
5 act directly as an alkali reserve. On the other hand, they provide the dispersed oil droplet with a certain positive charge and hence lead to increased interaction with negative surface charges of the type encountered in particular in hydrophilic clays capable of ion exchange.  
10 According to the invention, it is possible in this way to influence hydrolytic cleavage and the oleophilic sealing of water-reactive rock layers.

Basically, the quantities in which the particular auxiliaries and additives are used are within the usual  
15 limits and, accordingly, may be taken from the relevant literature cited in the foregoing.

#### Examples

In Examples 1 to 4 below and the associated Comparison Example, corresponding mixtures are prepared in  
20 known manner on the basis of a comparatively water-rich standard formulation for oil-based drilling muds of the w/o type, the continuous oil phase in Examples 1 to 4 corresponding to the definition according to the invention. In the Comparison Example, the commercial product  
25 "PETROFREE®" is used as the continuous oil phase. This oil phase, which is widely used in practice, is known to be readily degradable both under aerobic and under anaerobic conditions and is largely based on saturated C<sub>12-14</sub> monocarboxylic acid esters.  
30

The viscosity characteristics of the material are determined as follows before and after ageing: measurement of viscosity at 50°C in a Fann-35 viscosimeter (SR12) of Baroid Drilling Fluids, Inc. The plastic viscosity (PV), yield point (YP) and gel strength (lb/100  
35



ft<sup>2</sup>) after 10 secs. and 10 mins. are determined in known manner.

The drilling fluids are aged by treatment for 16 h at 200°C in a so-called roller oven.

5 In all the Examples, the drilling fluids tested are prepared in known manner on the basis of the following formulation:

193 ml continuous oil phase

8 g w/o emulsifier (EZ-Mul, a product of Baroid Drilling  
10 Fluids, Inc.)

3 g viscosifier (Rilanit Spezial a product of Henkel  
KGaA)

2 g lime (calcium hydroxide)

82 ml water

15 30 g CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

2 g organophilic bentonite (GELTONE, a product of Baroid  
Drilling Fluids, Inc.)

211 g barite (barium sulfate)

20 **Examples 1 to 4**

In Examples 1 to 4 according to the invention, the linear alpha-olefin (LAO) used is a corresponding C-18 LAO (Shop C-18, a product of Shell). The composition of the oil phases from Examples 1 to 4 and from the Comparison Example is set out in Table 1 below.

25

Table 1

Example		1	2	3	4	Comparison Example
C-18 LAO	ml	193	145	96.5	96.5	
5 Guerbet C16						
alcohol	ml		48			
Di-n-octyl ether	ml			96.5		
PETROFREE	ml				96.5	193

10 Table 2 below shows the data of the drilling fluids (plastic viscosity (PV), yield point (YP) and gel strength after 10 secs. (10") and 10 mins. (10')) determined at 50°C for Examples to 1 to 4 and for the Comparison Example.

15

Table 2

Examples	1	2	3	4	Comparison Example
20 PV (mPas)	28	62	29	44	47
YP (lb/100 ft <sup>2</sup> )	26	139	28	47	91
10"/10' gel strength (lb/100 ft <sup>2</sup> )	11/13	73/74	14/17	20/25	39/41

25 Table 3 below shows the same data after ageing for 16 h at 200°C in a roller oven.

Table 3

Examples	1	2	3	4	Comparison Example
30 PV (mPas)	21	38	18	59	Cannot be determined
YP (lb/100 ft <sup>2</sup> )	7	23	6	55	Cannot be determined
35 10"/10' gel strength (lb/100 ft <sup>2</sup> )	6/7	3/9	4/6	22/25	57/75

Comparison of the figures set out in Tables 2 and 3 shows that mixtures of the C-18 LAO in particular with other ecologically safe oil phases lead to results of practical interest.

5       The invert drilling fluid based on the pure ester oil PETROFREE aged under high-temperature conditions is so seriously damaged by ester hydrolysis occurring in situ under the selected working conditions of the water-rich invert drilling fluid that neither the plastic  
10 viscosity nor the yield point can be determined (Comparison Example). Mixing of this ester oil phase with the C-18 olefin in a ratio of 1:1 leads to such a high degree of stabilization that, even after ageing for 16 hours at 200°C, acceptable rheological data can still be  
15 measured.

Although the incorporation of comparatively small quantities of the C-16 Guerbet alcohol in the C-18 LAO leads to considerable thickening of the w/o invert drilling fluid in the fresh state, the values can still  
20 be determined. However, ageing of the corresponding drilling fluid (Example 2) at high temperatures leads to very good rheological values which can have an advantageous effect in many respects in practice by comparison with the drilling fluid based on pure C-18 LAO.

25

#### Examples 5 to 8

Mixtures of linear alpha-olefins (LAO) containing 16 and 14 carbon atoms, i.e. C-16 LAO and C-14 LAO (products of Shell), with a C<sub>12/18</sub> fatty alcohol mixture and with  
30 technical oleyl alcohol (iodine value 80/85) were used as the continuous oil phase in the basic formulation described above. The composition of the oil phase is shown in Table 4.

Table 4

Example		5	6	7	8
C-16 LAO	ml	128.7	96.5	128.7	
C-14 LAO	ml				128.7
5 C <sub>12/18</sub> Fatty alcohol	ml	64.3	96.5		
Oleyl alcohol	ml			64.3	64.3

Table 5 below shows the drilling fluid data for these Examples as determined at 50°C after ageing in a roller oven for 16 h at 200°C.

Table 5

Example		5	6	7	8
PV (mPas)		22	43	25	20
15 YP (lb/100 ft <sup>2</sup> )		43	73	41	34
10"/10' Gel strength (lb/100 ft <sup>2</sup> )		16/14	31/31	15/16	13/13

**Examples 9 and 10**

C-14 LAO (commercial product of Shell) is mixed with different quantities of refined rapeseed oil in these two Examples. In Example 9, the mixed oil phase contains the C-14 LAO in a quantity of 66.6% by weight; in Example 10, the quantity of C-14 LAO is 50% by weight - % by weight in both cases based on the mixture of the C-14 LAO and the added rapeseed oil.

Using these two oil phases, corresponding mixtures are prepared in accordance with the standard formulation for oil-based drilling fluids of the w/o type given at the beginning of the Examples. As in the preceding Examples, the plastic viscosity (PV) of the drilling fluids, their yield point (YP) and their gel strength after 10 secs. and 10 mins. are determined before and after ageing. In this case, too, the drilling fluids were aged by treatment in an autoclave for 16 hours at 200°C as in the preceding Exam-

ples.

The data determined on the drilling fluids before and after ageing are set out in Tables 6 (freshly prepared drilling fluid) and 7 (aged drilling fluid).

5

Table 6 (before ageing)

	Examples	9	10
	PV (mPas)	54	93
	YP (lb/100 ft <sup>2</sup> )	125	98
10	10"/10' gel strength (lb/100 ft <sup>2</sup> )	73/73	81/59

Table 7 (after ageing for 16 h/200°C)

	Examples	9	10
15	PV (mPas)	40	49
	YP (lb/100 ft <sup>2</sup> )	28	30
	10"/10' gel strength (lb/100 ft <sup>2</sup> )	4/4	3/4

**CLAIMS**

1. The use of at least predominantly linear hydrocarbon compounds olefinically unsaturated in the alpha-position (linear alpha-olefins LAOS) with flashpoints of at least 80°C as a constituent of oil-based or water-based free-flowing borehole servicing preparations, more particularly drilling fluids.
  2. The use claimed in claim 1, characterized in that
    - 10 a) LAOS flowable and pumpable at temperatures of 0 to 20°C and more particularly at temperatures of 0 to 10°C
    - or
    - 15 b) solutions of LAOS in ecologically safe water-insoluble oils which are flowable and pumpable at temperatures in the ranges mentioned above
- as the continuous or disperse oil phase of oil-based or water-based drilling fluids or other free-flowing bore-
- 20 hole servicing preparations which, in the case of the oil-based servicing preparations, may also be present as a w/o emulsion with a disperse aqueous phase.
  3. The use claimed in claims 1 and 2, characterized in that LAOS or mixtures of LAOS containing 12 to 30 carbon
  - 25 atoms in the molecule, preferably 14 to 24 carbon atoms and, more particularly, up to 20 carbon atoms in the molecule are used.
  4. The use claimed in claims 1 to 3, characterized in that the LAOS are used in admixture with other oil phases
  - 30 from the field of borehole servicing preparations, more particularly in admixture with ecologically safe and preferably aerobically and anaerobically degradable oils.
  5. The use claimed in claims 1 to 4, characterized in that the LAOS are present in the oil phase in quantities
  - 35 of at least 5% by weight and preferably in quantities of

at least 20% by weight to less than 50% by weight in admixture with the other oils, preferred upper limits to the LAOS component of the oil phase being 90% by weight and more particularly 70 to 75% by weight.

5 6. The use claimed in claims 1 to 5, characterized in that LAOS-containing oil phases are used which, as a continuous oil phase, have solidification values (flow and pour point) below 0°C and preferably below -5°C and show a Brookfield (RVT) viscosity at 0 to 5°C of not more  
10 than 55 mPas and preferably not more than 45 mPas whereas, in the case of o/w emulsion drilling fluids, the oil phase can have a Brookfield (RVT) viscosity at 20°C of up to about 3 million mPas and preferably up to about 1 million mPas.

15 7. The use claimed in claims 1 to 6, characterized in that the LAOS are used together with water-insoluble oils from the classes of corresponding oleophilic alcohols, ethers, carboxylic acid esters and/or carbonic acid esters.

20 8. The use claimed in claims 1 to 7, characterized in that, where mixtures of the LAOS with other soluble oil phases are used, the mixture components are selected so that the mixed oil phases have flash points of at least about 80°C, preferably at least about 90°C and more  
25 preferably above 100°C, flashpoints above about 135°C being most particularly preferred.

9. The use claimed in claims 1 to 8, characterized in that the LAOS are used together with ester oils from the classes of monocarboxylic acid esters, polycarboxylic  
30 acid esters and/or carbonic acid esters, mixture components which do not involve any toxicological risks, more particularly inhalation-toxicological risks, even in the event of partial saponification in practice, being preferred in this case.

35 10. The use claimed in claims 1 to 9, characterized in

that, where carboxylic acid ester oils and/or carbonic acid ester oils are used, corresponding esters of monohydric alcohols of natural and/or synthetic origin preferably containing at least 6 and, more preferably, at least 8 carbon atoms are used.

11. The use claimed in claims 1 to 10, characterized in that the oil phase contains the LAOS in admixture with ester oils of monocarboxylic acids of at least one of the following subclasses:

10

a) esters of  $C_{1-5}$  monocarboxylic acids and monohydric and/or polyhydric alcohols, residues of monohydric alcohols containing at least 6 and preferably at least 8 carbon atoms and the polyhydric alcohols preferably containing 2 to 6 carbon atoms in the molecule,

15

b) esters of monocarboxylic acids of synthetic and/or natural origin containing 6 to 16 carbon atoms, more particularly esters of corresponding aliphatically saturated monocarboxylic acids, and monohydric and/or polyhydric alcohols of the type mentioned under a); corresponding esters of  $C_{12-16}$  monocarboxylic acids may also be free from residues of polyhydric alcohols,

20

25

c) esters of mono- and/or poly-olefinically unsaturated monocarboxylic acids containing at least 16 carbon atoms and, more particularly, 16 to 24 carbon atoms and, in particular, monohydric linear and/or branched alcohols or even ester oils based on polyhydric alcohols, more particularly corresponding triglycerides of vegetable and/or animal origin.

30

12. The use claimed in claims 1 to 11, characterized in

35



that, where polycarboxylic acid esters are used in the oil phase, corresponding highly viscous complex esters with a pronounced lubricant character based on polybasic carboxylic acid; and polyhydric alcohols and optionally  
5 co-condensed monohydric alcohols and/or monocarboxylic acids are used.

13. The use claimed in claims 1 to 12, characterized in that the LAOS are used in drilling fluids which are formulated as a w/o invert emulsion and contain a finely  
10 disperse aqueous phase in quantities of about 5 to 60% by weight and preferably in quantities of about 10 to 50% by weight or which are formulated as an o/w emulsion, in which case the disperse oil phase makes up about 1 to 50% by weight.

15 14. The use claimed in claims 1 to 13, characterized in that the LAOS-containing oil phases are used in borehole servicing preparations, more particularly in drilling fluids, which are exposed in use to temperatures above 150°C and preferably to temperatures above 200°C.

20 15. Borehole servicing preparations, more particularly drilling fluids, flowable and pumpable at temperatures of 5 to 20°C based either on a continuous oil phase, optionally in admixture with a limited quantity of a disperse aqueous phase (w/o invert type), or on an o/w emulsion  
25 with a disperse oil phase in the continuous aqueous phase, these preparations optionally containing typical dissolved and/or dispersed auxiliaries, such as viscosifiers, emulsifiers, fluid loss additives, wetting agents, fine-particle weighting agents, salts, alkali reserves  
30 and/or biocides, characterized in that the preparations contain at least predominantly linear hydrocarbon compounds olefinically unsaturated in the alpha position (LAOS) with flashpoints of at least 80°C and preferably of at least 90°C in their oil phase.

35 16. Borehole servicing preparations as claimed in claim

15, characterized in that, in the case of the oil-based servicing preparations in particular, the continuous oil phase contains the LAOS in the form of a homogeneous mixture with other oil phases from the field of borehole  
5 servicing preparations, more particularly in admixture with ecologically safe and preferably aerobically and anaerobically degradable oils.

17. Borehole servicing preparations are claimed in claims 15 and 16, characterized in that the LAOS or  
10 mixtures of LAOS present in the oil phase are corresponding compounds containing 12 to 30 carbon atoms in the molecule, preferably 12 to 24 carbon atoms and more preferably up to 20 carbon atoms in the molecule.

18. Borehole servicing preparations as claimed in claims  
15 15 to 17, characterized in that the oil phase has flash-points above 85°C and preferably above 100°C.

19. Borehole servicing preparations as claimed in claims 15 to 18, characterized in that they are formulated as invert drilling fluids of the w/o type and preferably  
20 contain the disperse aqueous phase in quantities of around 5 to 60% by weight and more particularly in quantities of around 10 to 50% by weight whereas, in the case of the water-based o/w emulsion drilling fluids, the quantity of disperse oil phase is in the range from about  
25 1 to 50% by weight and preferably in the range from about 8 to 50% by weight.

20. Borehole servicing preparations as claimed in claims 15 to 19, characterized in that, as oil-based drilling fluids of the invert type, they have a plastic viscosity  
30 (PV) of about 10 to 60 mPas, as determined at 50°C, and a yield point (YP) of about 5 to 40 lb/100 ft<sup>2</sup>, as determined at 50°C.

21. Borehole servicing preparations as claimed in claims 15 to 20, characterized in that the continuous oil phase  
35 of the invert mud has a Brookfield (RVT) viscosity at 0

to 5°C of less than 50 mPas and preferably no more than 40 mPas.

22. Borehole servicing preparations as claimed in claims 15 to 21, characterized in that they are adjusted to a pH value in the range from substantially neutral to moderately basic and, more particularly, to a pH value in the range from about 7.5 to 11, the use of lime as an alkali reserve being particularly preferable.

A b s t r a c t

The invention relates to the use of at least predominantly linear hydrocarbon compounds olefinically unsaturated in the alpha-position with flashpoints of at least about 80°C as the oil phase or as part of the oil phase of oil- or water-based free-flowing borehole servicing preparations. Particular significance is attributed to corresponding drilling fluids which, together with the alpha-olefins, contain other oil phases from the field of borehole servicing preparations and are distinguished by ecological compatibility, being degradable under both aerobic and anaerobic conditions. Suitable mixture components for the oil phase are, in particular, oleophilic alcohols, ethers and corresponding esters selected from carboxylic acid esters and/or carbonic acid esters.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

